

1908.

N. 5.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
F. A. C. GREY, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDERMAN.

VIERTE FOLGE.

BAND 11. HEFT 1.

DER GANZEN REIHE 510, DARUNTER 1. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1908.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

ROSEPLATZ 11.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in
12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 36 M.*

(Ausgegeben am 26. April 1908.)

Inhalt.

	Seite
1. A. Eichenwald. Über die magnetischen Wirkungen bewegter Körper im elektrostatischen Felde. (Hiersu Taf. I.)	1
2. Franz Lindig. Über die verstimmte Oktave bei Stimmgabeln und über Asymmetrietöne	31
3. G. Quincke. V. Oberflächenspannung und Zellenbildung bei Leimannatlösungen	54
4. Emil Kohl. Über ein Integral der Gleichungen für die Wellenbewegung, welches dem Dopplerschen Principe entspricht	96
5. W. Schmidt. Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Kristallen mit elektrischen Wellen. (II. Abhandlung.)	114
6. K. Mey. Über das Kathodengefälle der Alkalimetalle	127
7. A. Wassmuth. Apparate zum Bestimmen der Temperaturänderungen beim Dehnen oder Tordieren von Drähten	146
8. P. Hermesdorf. Über Messungen im Bandenspektrum des Stickstoffs	161
9. A. Einstein. Eine Theorie der Grundlagen der Thermodynamik	170
10. G. Angenheister. Beiträge zur Kenntnis von der Elastizität der Metalle	189
11. Ewald Rasch. Gasentladungen an elektrolytischen Glühkörpern	202
12. G. Bakker. Gravitation und Kapillarität	207
13. G. Bredig. Über die Heterogenität der kolloidalen Sole. (Antwort an die Herren G. Quincke und D. Konowalow)	218
14. V. Gabritschewski und A. Batschinski. Die sprechende Flamme	228
15. Joh. Mathieu. Berichtigung zu meiner Arbeit „Über die Kapillarität der Lösungen“	224



Die neue

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie,

deren erste Nummer diesem Annalenheft beiliegt, wird gefälliger Beachtung empfohlen.

Die Zeitschrift wird unter besonderer Mitwirkung von Professor H. Kayser in Bonn herausgegeben von Dr. Englisch-Stuttgart und Dr. Schaum-Marburg und soll neben der eigentlichen wissenschaftlichen Photographie alle Erscheinungen, die mit der Physik und Chemie der Strahlung zusammenhängen, ganz besonders aber die Spektroskopie, in den Bereich ihrer Betrachtung ziehen. Abonnementspreis für den aus 12 Heften bestehenden Band 20 Mark.







ANNALEN
DER
PHYSIK.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE.

BAND 11.

PAUL DEUD



LESTER 1888

VERLAG VON DR. H. SCHUBERTH

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

LIBRARY

1911

ANNALEN
DER
PHYSIK.

27271

HERGÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREY, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN;

VIERTE FOLGE.

BAND 11.

DER GANZEN REIHE 816. BAND.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT SECHS FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1903.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

VERLEGT VON F. A. BROTH, IN BREMEN, A. KNOKE, IN HAMBURG.

VIERTER BAND.

BAND II.

BEI F. A. BROTH, IN BREMEN, A. KNOKE, IN HAMBURG.

VERLEGT VON

F. A. BROTH, IN BREMEN, A. KNOKE, IN HAMBURG.

VERLEGT VON

F. A. BROTH, IN BREMEN, A. KNOKE, IN HAMBURG.

VERLEGT VON

F. A. BROTH

IN BREMEN.

PHYSIK.

VERLEGT VON



VERLEGT VON

F. A. BROTH, IN BREMEN, A. KNOKE, IN HAMBURG.



R
s
n
e
w
l
e
i
d

w
L
v
la
V
u

p.
p.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 11.

1. *Über die magnetischen Wirkungen bewegter Körper im elektrostatischen Felde;* von A. Eichenwald.

(Hierzu Taf. I, Fig. 1.)

Die elektromagnetischen Erscheinungen, welche bei der Bewegung der Körper eintreten, sind experimentell viel untersucht worden in den Fällen, wo diese Bewegung im magnetischen Felde stattfindet. Über bewegte Körper in einem elektrostatischen Felde haben wir verhältnismäßig noch sehr wenig Erfahrung. Deshalb habe ich es unternommen, diese letzte Klasse von Erscheinungen, hauptsächlich aber die dabei eintretenden magnetischen Wirkungen, unter möglichst variirten Versuchsbedingungen, experimentell zu studieren.

Der Natur der Sache entsprechend, will ich die Bewegung der Leiter und Dielektrika gesondert behandeln.

I. Bewegte Leiter.

1. Wenn sich Leiter in einem elektrostatischen Felde bewegen, so wird dabei auch die auf ihrer Oberfläche verteilte Ladung mitbewegt; es entsteht sogenannte „elektrische Konvektion“, deren magnetische Wirkung bekanntlich von Rowland¹⁾ zum ersten Male nachgewiesen worden ist. Seine Versuche wurden von Röntgen²⁾ und Himstedt³⁾ wiederholt und bestätigt. Himstedt hat zwar nur relative Messungen

1) H. A. Rowland, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 211. 1876.

2) W. C. Röntgen, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 198. 1885.

3) F. Himstedt, Wied. Ann. 38. p. 560. 1889.

gemacht, konnte aber die Proportionalität der magnetischen Wirkung mit der Geschwindigkeit und Dichtigkeit der bewegten Ladung in ziemlich weiten Grenzen prüfen. Endlich haben Rowland und Hutchinson¹⁾ aus den Beobachtungen der magnetischen Wirkung des konvektiven Stromes das Verhältnis der elektrostatischen zu den elektromagnetischen Einheiten berechnet und bekamen einen Wert für das V , welches zwischen $2,26 \cdot 10^{+10}$ und $3,78 \cdot 10^{+10}$ lag; als Mittelwert aus zwanzig Versuchsreihen ist $3,19 \cdot 10^{+10}$ angegeben.

Fast zu derselben Zeit, als ich über einige meiner Versuche kurz berichtet habe²⁾, erschien eine schöne und sorgfältig unter der Leitung von H. Rowland selbst ausgeführte Arbeit von H. Pender³⁾, in welcher gezeigt wird, daß eine gleichmäßig bewegte, aber veränderliche elektrische Ladung dieselben Induktionswirkungen ausüben kann, wie ein veränderlicher elektrischer Strom; auch in quantitativer Hinsicht ist die Übereinstimmung eine sehr gute (V liegt zwischen $2,75 \cdot 10^{10}$ und $3,23 \cdot 10^{10}$; Mittelwert $V = 3,05 \cdot 10^{10}$). Weiter hat E. Adams⁴⁾ die magnetische Wirkung bei der Bewegung von geladenen Kugeln beobachtet; hier ist die Übereinstimmung mit der Theorie weniger gut, auch die Versuchsanordnung ist nicht ganz einwandfrei, denn die Kapazität der Kugeln bleibt während der Bewegung nicht konstant. Endlich ist soeben eine zweite Arbeit von H. Pender⁵⁾ erschienen, wo die Genauigkeit der Übereinstimmung der Theorie mit dem Versuche eine noch größere ist; die aus den Versuchen berechnete Lichtgeschwindigkeit liegt zwischen $2,92 \cdot 10^{10}$ und $3,04 \cdot 10^{10}$ und als Mittelwert wird $3,00 \cdot 10^{10}$ angegeben. Dabei variierte die Tourenzahl von 10—102 Umdrehungen in der Sekunde, die Potentialdifferenz von 905—6275 Volts. H. Pender hat auch den Rowlandschen Versuch in seiner ersten Form mit einer horizontalen rotierenden Scheibe mit leitenden Sektoren wiederholt und direkt die Ablenkungen der über die Scheibe

1) H. A. Rowland u. C. T. Hutchinson, Phil. Mag. (5) 27. p. 445. 1889.

2) A. Eichenwald, Physik. Zeitschr. 2. p. 703. 1901.

3) H. Pender, Phil. Mag. (6) 2. p. 179. 1901.

4) E. P. Adams, Phil. Mag. (6) 2. p. 285. 1901.

5) H. Pender, Phil. Mag. (6) 5. p. 84. 1903.

hängenden Nadel beobachtet. Die beobachtete Ablenkung war 47,9; die Rechnung ergab 56,0. Wir können also sagen, daß jetzt die magnetische Wirkung konvektiv bewegter Ladung schon von mehreren Beobachtern bestätigt¹⁾ worden ist.

Einige von den hier angeführten Versuchen sind also nur als Wiederholungen anzusehen, die mir aber nicht überflüssig schienen, erstens wegen der Wichtigkeit der ganzen Frage und zweitens deshalb, weil alle meine Versuche nach einem einheitlichen Plane ausgeführt worden sind und so in einem gewissen Zusammenhange zueinander stehen. Außerdem muß ich zufügen, daß man in der Litteratur über die Erscheinungen der elektrischen Konvektion zum Teil unrichtige oder wenigstens unklare Ansichten treffen kann, weshalb ich mir erlaube diese Frage eingehender zu behandeln.

2. Bei der Untersuchung des Rowlandeffektes kann man zwei wesentlich verschiedene Methoden benutzen. Bei der einen beobachtet man direkt das magnetische Feld, welches von einer gleichförmig bewegten Ladung erzeugt wird; diese Methode ist von H. Rowland selbst und fast von allen anderen Beobachtern benutzt. Bei der zweiten von H. Pender gewählten Methode²⁾, werden die Induktionsströme beobachtet, welche bei der Veränderung des magnetischen Feldes einer mit gleichförmiger Geschwindigkeit bewegten, aber mit der Zeit veränderlichen Ladung erzeugt werden.

Die zweite Methode mag verschiedene Vorteile in Bezug auf Bequemlichkeit der Beobachtung darbieten, ich glaube dennoch der ersten den Vorzug geben zu dürfen, erstens weil

1) Was das Mißlingen dieser Versuche bei V. Crémieu anbetrifft, so muß das offenbar irgend einem Versuchsfehler zugeschrieben werden, welchen hoffentlich Hr. V. Crémieu selbst mit der Zeit auffinden wird. Wenn man bedenkt, wie schwer es manchmal ist, einen Versuchsfehler bei seinen eigenen Versuchen zu finden, so wird man zugeben, daß es noch schwerer ist, solche Fehler nur nach der Beschreibung der Versuche anderer anzuzeigen. Alles, was man in solchen Fällen tun kann, ist, die möglichen Fehlerquellen anzugeben, ohne aber überzeugt zu sein, daß gerade diese und nicht noch andere Fehler bei Hrn. V. Crémieu im Spiele waren.

2) Die Methode ist von V. Crémieu, *Compt. rend.* 131. p. 797. 1900.

das eine direkte Methode ist und zweitens weil wir dabei nur statische Felder benutzen, was für den Vergleich mit der Theorie von Wichtigkeit ist. Bei H. Rowland wird nämlich ein Leiter in einem elektrostatischen Felde mit unveränderlicher Geschwindigkeit bewegt und es entsteht wieder ein statisches magnetisches Feld. Keine Energieumsetzungen finden bei dieser Bewegung statt. Ich will solche Fälle „*reine elektrische Konvektion*“ nennen. Im allgemeinen aber fügen sich bei der Bewegung geladener Körper zu dieser reinen elektrischen Konvektion noch elektrische Ströme in den Leitern und sogenannte Verschiebungsströme in den Dielektrika. Jeder von diesen drei Strömen erzeugt ein magnetisches Feld und in den beiden letzten wird die Energie in Joulesche Wärme und Strahlung verwandelt. Im folgenden soll hauptsächlich nur die magnetische Wirkung der reinen elektrischen Konvektion untersucht werden, aber auch andere Fälle werden kurz behandelt.

Die Apparate.

3. In der Fig. 1, Taf. I, ist eine genaue Zeichnung des Apparates gegeben, welchen ich bei den definitiven Versuchen benutzte.¹⁾

Zwei solide Stützen G_1 und G_2 aus gegossenem Messing sind mit je vier Bolzen an einer 8 mm dicken Messingplatte XX befestigt. Die eine von den Stützen G_1 kann in verschiedenen Entfernungen von der anderen festgeschraubt werden. An diesen Stützen sind oben die mit Weißmetall ausgefüllten Achsenlager H und die Schmiervorrichtung J (Vaselinfett) angebracht.

Die Achsen KL habe ich früher aus Stabilit (Isolationsmaterial) angefertigt, sie erlaubten mir aber kein langes Ar-

1) Ich habe meine Vorversuche mit einer einfachen Zentrifugalmaschine angefangen. Der hier beschriebene Apparat ist vom Institutsmechaniker Th. Kotschetow auf das befriedigendste ausgeführt worden und ich will ihm für sein stetiges Entgegenkommen, welches er bei den zahlreichen Umänderungen des Apparates geäußert hat, auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

beiten und liefen sich schnell warm, wodurch die Reibung und die Rotation unregelmäßig wurde; Stahlachsen übten eine zu große magnetische Wirkung auf das Magnetometer; am besten bewährten sich 6,5 mm dicke Achsen aus hartem Messing (Tombak). Jede Achse ist an einem Ende mit einer Verdickung und mit einer kleinen Scheibe *L* versehen, an welcher die rotierenden Scheiben *A* und *B* angeschraubt werden; in der Mitte zwischen den Achsenlagern sitzt die Riemenscheibe *O*, an dem anderen Ende der Achse ist ein Gewinde *K* angebracht, welches das Zählrad *P* in Bewegung setzt. Da die Zählräder vom Beobachter nicht gut zu sehen sind, so sind an ihnen an zwei diametral gegenüberliegenden Stellen zwei kleine Stiftchen *R* angelötet, welche beim Vorbeigehen an den Kontaktfedern *T* einen Strom schließen und einen besonderen, in der Nähe des Beobachters aufgestellten elektromagnetischen Zähler in Bewegung setzen. Es versteht sich von selbst, daß diese verhältnismäßig starken Ströme bei allen Versuchen so angeordnet und mit Rückleitungen versehen waren, daß sie keine Wirkung auf das Magnetometer ausübten.

Der ganze Rotationsapparat ist an einem 70 cm hohen Steinpfeiler, welcher auf dem Gewölbe des Zimmerbodens steht, mit sechs einzementierten Bolzen befestigt. In einer Entfernung von 4 m von dem Pfeiler steht auch auf dem Boden ein Dreiphasenmotor, der vermittelt eines Schnurriemens mit der Riemenscheibe *O* verbunden ist. Der Motor konnte von 4—24 Touren in der Sekunde machen, die Achse des Rotationsapparates machte entsprechend 25—150 Umdrehungen in der Sekunde. Das Ingangsetzen des Motors in der einen oder anderen Richtung konnte vom Platze des Beobachters aus gemacht werden und der Motor, wie alle seine Zuleitungen übten auch keinen Einfluß auf das Magnetometer.

Einen der wichtigsten Teile des Apparates bilden die beiden rotierenden Scheiben *A* und *B*. Bei den großen Geschwindigkeiten, welche bei diesen Versuchen gebraucht werden, ist es unbedingt nötig, die auf der Achse befestigte Scheibe auf das sorgfältigste auszubalancieren, damit ihr Schwerpunkt möglichst genau mit der Rotationsachse zusammenfällt, sonst erhält man starke Erschütterungen des ganzen Apparates und des Zimmerbodens und schnelles Warmlaufen der Achsen-

lager; für denselben Zweck fand ich es besser, so wenig als möglich den Achsen in der Längsverschiebung freien Spielraum zu lassen. Da die Scheiben elektrische Ladungen bei ziemlich hohen Potentialen tragen sollen, so müssen sie auch gut von der Achse isoliert sein. Ich habe Scheiben aus verschiedenem Materiel versucht und am besten für diesen Zweck Mikanitscheiben gefunden. Mikanit isoliert sehr gut auch auf seiner Oberfläche (besser als Glas), läßt sich leicht eben machen, wozu man ihn in Papier eingewickelt zwischen zwei schwere, bis auf etwa 100° erwärmte Gußeisenplatten legt und so langsam kalt werden läßt. Er bleibt auch im Verlauf von mehreren Versuchen schön eben (besser als Hartgummi). Die von mir benutzten Mikanitscheiben hatten im Durchmesser 25 cm und waren 0,6 mm dick. Mir stand Mikanit von 1 mm und von 0,3 mm Dicke zur Verfügung; der erste erwies sich als stark magnetisch, der zweite besaß keine genügende Steifigkeit und ich mußte jede rotierende Scheibe aus zwei Mikanitscheiben von 0,3 mm Dicke bilden, welche sich sehr gut mit Schellack zwischen den oben erwähnten heißen Eisenplatten zusammenkleben ließen. Die Mikanitscheiben sind am Rande mit 1,5 cm breiten Stanniolstreifen beklebt, welche an einer Stelle durch einen radialen, 0,5 mm breiten Schlitz unterbrochen sind. Das eine Ende jedes Streifens *U* ist mit dem an der Achse sitzenden, aber von ihr isolierten Schleifringe mit Bürste *W* leitend verbunden; das andere Ende ist bei der Scheibe *A* dauernd mit der Achse, also mit der Erde verbunden, bei der Scheibe *B* bleibt es frei und kann, indem die Scheiben ruhen, durch eine angelegte Feder auch mit der Erde verbunden sein. Bei der Rotation kann also die Scheibe *B* auf ein gewisses Potential geladen werden, während der Ruhe kann durch jeden Streifen ein galvanischer Strom von bekannter Intensität durchgelassen werden.

Auf die Isolation aller Teile wurde besondere Sorgfalt angewandt und es ließ sich dies durch Paraffin und Hartgummi leicht erreichen, was aber am meisten Schwierigkeiten machte, ist die Beseitigung von kleinen Spitzen, die manchmal gar nicht zu finden waren und dennoch die Beobachtung äußerst störten (vgl. unter § 8, e). Meistenteils gelang es, diese Schwierigkeit zu überwinden, indem man die leitenden Ober-

flächen mit einer sehr dünnen Schicht Paraffin oder Schellack überzog.

Die unbeweglichen Teile des Apparates, wie Scheiben, Schutzringe, Metallhüllen etc. können teils an der Bodenplatte *XX*, teils an zwei an den Stützen angebrachten Messingarmen *F* festgeschraubt werden.

Die Scheiben rotieren im magnetischen Meridian.

Magnetometer.

4. Um das Magnetsystem möglichst frei von den unvermeidlichen Erschütterungen des Rotationsapparates zu machen, ist das Magnetometer an der Wand befestigt. Zwei Wandkonsolen *aa* sind durch eine Metallplatte *mm* überbrückt, auf welcher die drei Stellschrauben *b* einer vertikalen zylindrischen Metallhülse *c* ruhen. In dieser Metallhülse kann sich eine zweite *d* zusammen mit dem das Magnetsystem enthaltenden Rohr *e* in vertikaler Richtung verschieben lassen. Die Brücke selbst läßt sich auch längs der Konsolen horizontal verschieben und in beliebiger Stellung festklemmen; beide Bewegungen zusammen erlauben dem Magnetsystem verschiedene Stellungen in Bezug auf den Rotationsapparat zu geben. Das Rohr *e* hat einen Durchmesser von 1 cm, eine Wanddicke von 1 mm und ist auf elektrolytischem Wege aus Kupfer hergestellt. Ein Fensterchen von 5×5 mm Öffnung erlaubt die Ablenkungen der Magnetnadel mittels Spiegel und Skala zu beobachten. Der Trichter *f* schützt das Fensterchen vor elektrostatischen Einflüssen. *NS* ist der Astasierungsmagnet mit einer Schraube *g* zur bequemen Astasierung; eine zweite Schraube *h* ermöglicht, den Astasierungsmagnet um eine vertikale Achse langsam zu drehen.

Das Magnetsystem selbst habe ich in verschiedenen Formen benutzt; für die hier unten angeführten Versuche kommen nur zwei von ihnen in Betracht. Das eine (Fig. 2, *a*) besteht aus sechs dünnen Stahllamellen (Uhrfedern) von 3 mm Länge, welche an einem 15 cm langen Glasfaden angekittet waren. Dieses Magnetsystem wird immer höher als der obere Rand der rotierenden Scheiben angebracht, sodaß die bewegte

Ladung größtenteils nur auf die untere Nadel wirken kann. Das andere (Fig. 2, b) hat nur zwei Paar Nadeln, die in einer Entfernung von 3 cm voneinander auf dem Glasfaden sitzen. Der geladene Stanniolstreifen bewegt sich zwischen den Nadeln und wirkt auf beide in gleichem Sinne.

Die volle Schwingungsdauer der Nadel war fast bei allen Versuchen ca. 10 Sek.

Die Spiegelchen *O* sind, wie in der Zeichnung (Fig. 2) angegeben, angebracht und haben eine Größe von 2×3 mm. —

Die Skala ist mit seitlicher Beleuchtung und in Millimeter geteilt; der Skalenabstand gleich 2 m. —

Der ganze Rotationsapparat und das Magnetometer sind dauernd an Erde gelegt.

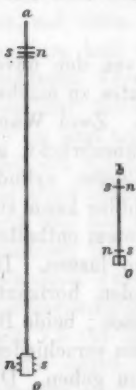


Fig. 2.

$\frac{1}{2}$ nat. Größe.

Methode.

5. Die Methode, welche hier bei allen Versuchen benutzt wird, ist dieselbe, welche ich schon früher benutzt habe¹⁾ und besteht darin, daß man zuerst eine geladene leitende Oberfläche, bei uns eine ringförmige Stanniolbelegung, rasch bewegt, also einen Konvektionsstrom erzeugt und dann durch dieselbe Oberfläche einen galvanischen Strom schickt und die magnetischen Wirkungen beider vergleicht. Dadurch wird man fast ganz frei in der Wahl der Lage und des Abstandes des Magnetsystems von den einzelnen Teilen des Rotationsapparates und man braucht diese Abstände gar nicht zu kennen. Das Magnetsystem selbst kann beliebig konstruiert sein; die Dimensionen der Nadeln, ihre gegenseitige Lage und die einzelnen magnetischen Momente jeder zu einem astatischen Paare verbundenen Nadel brauchen nicht bestimmt zu werden. Allerdings kann bei unserer Methode der Einwand erhoben werden, daß die galvanische Stromdichte in der ringförmigen Stanniolbelegung anders verteilt sein kann, als die Elektrizitätsdichte bei der Ladung; ebenso ist die Geschwindigkeit für ver-

1) A. Eichenwald, l. c. p. 704.

schiedene Kreise in Stanniolringe verschieden und zwar ist sie an dem äußeren Rande $\frac{25}{32}$ mal größer als am inneren. Diese Korrektur (in maximo 5 Proz.) wurde annähernd berechnet und an den Beobachtungen mit dem Magnetsystem Fig. 2, *a* angebracht; bei dem kleineren Magnetsystem Fig. 2, *b* hat die Verteilung der Ströme fast gar keinen Einfluß. Alle relativen Messungen werden von diesem Umstande gar nicht beeinflusst.

6. Ist C die Kapazität der bewegten Scheibe und V ihr Potential, so ist CV die Elektrizitätsmenge. Macht die Scheibe n Umdrehungen in der Sekunde, so ist CVn der Konvektionsstrom; schickt man jetzt durch dieselben Belegungen einen bekannten galvanischen Strom i und beobachtet bei dem Konvektionstrome eine Ablenkung des Magnetometers a , bei dem galvanischen Strome eine Ablenkung b , so muß sein

$$\frac{CVn}{a} = \frac{i}{b}.$$

Da man V , n , a , b und i direkt beobachtet, so kann man daraus die Kapazität C berechnen und sie mit der direkt bestimmten Kapazität vergleichen; oder, was zweckmäßiger ist, die nach irgend einer Methode bestimmte Kapazität in die obige Gleichung einsetzen, die Ausschläge a berechnen und sie mit den beobachteten vergleichen. Endlich kann man auch, wie es Rowland getan hat, das Verhältnis der elektrostatischen zu den elektromagnetischen Einheiten berechnen. Die Resultate solcher Berechnungen sind unten an entsprechenden Stellen angegeben.

7. Die Kapazität wurde bestimmt, indem man den Kondensator mittelst einer Wippe n_1 gleich 22 mal in der Sekunde auf eine Potentialdifferenz von V_1 gleich 55 Volt lud und ebenso oft durch ein Galvanometer von bekannter Empfindlichkeit entlud. Ist der Anschlag des Galvanometers dabei a_1 und gibt er bei einem bekannten Strom i_1 , einen Anschlag b_1 , so ist

$$\frac{CV_1 n_1}{a_1} = \frac{i_1}{b_1},$$

eine Formel, die ganz analog wie die oben angeführte gebaut ist. Deswegen habe ich auch aus dem Rowlandschen Versuch die Kapazität zu berechnen versucht.

Die Wippe war so konstruiert, daß durch den Galvanometer nur die Ladung der bewegten Teile der geladenen Leiter ging, weil in dem Rowlandschen Versuch nur diese in Betracht kommen, obwohl gleichzeitig auch andere Leiter (z. B. die Schutzringe etc.) mit geladen werden können. Auf dieselbe Weise wurde auch die Kapazität der bewegten, aber mit der Erde verbundenen Leiter bestimmt.

Das Galvanometer war von du Bois und Rubens älterer Konstruktion und gab bei einem Widerstand von 40 Ohm und Skalenabstand von 2 m eine Empfindlichkeit 1 Skt. = $2,10^{-9}$ Amp. Die gemessenen Kapazitäten lagen im Bereiche von $1,10^{-11}$ bis $5,10^{-11}$ Farad. Für die Ladung wurde immer eine passende Zahl Akkumulatoren genommen, um die Ausschläge von ca. 100 mm zu erhalten. Es wurde noch ein Hilfskondensator mit Schutzring, also von genau berechenbarer Kapazität, zum Vergleich mit den unbekannten Kapazitäten benutzt.

Die Potentialdifferenz V der Scheiben wurde mit einem Braunschen Elektrometer bestimmt, welcher von Zeit zu Zeit mit einem absoluten Elektrometer geeicht wurde. Die Eichung geschah nach der von P. Czermak¹⁾ angegebenen Methode (mit Telephon), welche ich sehr bequem und zuverlässig fand.

Als Elektrizitätsquelle diente eine Toeplersche Influenzmaschine, welche dauernd mit einer isolierten Batterie von 27 Leydener Flaschen verbunden war. Der bewegliche Kondensator im Rotationsapparat konnte durch eine Wippe mit der einen oder anderen Belegung der Batterie verbunden werden und sich positiv oder negativ laden. Die Kapazität der Batterie war ca. 30000 cm, während die Kapazität der beweglichen und unbeweglichen Teile des Kondensators im Rotationsapparat höchstens 90 cm betrug. Bei jedem Kommutieren sank also das Potential nur um $\frac{1}{2}$ Proz. und ein Gehülfe konnte leicht durch ganz langsames Drehen der Elektrisiermaschine ein konstantes Potential halten.

Während der Rotation der Scheiben vor und nach jeder Beobachtungsreihe wurde der elektromagnetische Zähler nach

1) P. Czermak, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 97. Abt. 2. p. 307. 1888.

einer Sekundenuhr in Gang gesetzt und die Tourenzahl im Verlauf von einer Minute bestimmt. Da der Zähler jede 50 Touren angibt und der Apparat in einer Minute von 1500 bis 9000 Touren machte, so kann die Tourenzahlbestimmung bis auf ca. 1 Proz. genau gemacht werden.

Der Strom i ist von einem Akkumulator durch Widerstände abgezweigt und war von der Größe $4 \cdot 10^{-4}$ Amp.

Es wurden immer doppelte Anschläge beim Kommutieren des Stromes oder der Ladung beobachtet und das Mittel aus zehn Beobachtungen genommen; aber ich habe mich mehrmals überzeugt, daß die Ausschläge bei $+$ oder $-$ Ladung und Entladung die Hälfte von den Ausschlägen beim Kommutieren waren (vgl. unten § 8 e).

Die Ausschläge a und b sind nicht direkt miteinander zu vergleichen, weil die Empfindlichkeit des Magnetometers, während die Scheiben rotierten oder in Ruhe waren, nicht immer dieselbe war; auch während des Versuches kann sich ja die Empfindlichkeit ändern, wenn durch irgend welche Ursachen große Nullpunktsänderungen eintreten. Deshalb wurde immer noch ein unbeweglicher Hilfsstrom benutzt und seine Wirkungen c auf das Magnetsystem einerseits mit der Wirkung b des Stromes i andererseits mit den magnetischen Wirkungen des Konvektionsstromes a verglichen.

Versuchsfehler.

8. Abgesehen von den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern will ich hier noch die verschiedenen Ursachen besprechen, welche auf das Magnetometer wirken und die Beobachtungen stören können. Zunächst muß ich hervorheben, daß rein elektrostatische Einflüsse auch während der Rotation der Scheiben hier völlig ausgeschlossen sind, wovon ich mich durch spezielle Versuche (mit einer Kupfernadel statt Magnetscheibe) überzeugt habe.¹⁾

Die mechanischen Ursachen, also Erschütterungen des Rotationsapparates pflanzen sich bis zur Wandkonsole des Magnetometers nicht fort; wenn sich aber irgend ein Teil des

1) A. Eichenwald, l. c. p. 704.

Magnetometers an irgend einen Teil des Rotationsapparates während der Rotation zufällig anlegt, so sind die Erschütterungen so groß, daß es unmöglich wird die Skala zu beobachten. Es sind also nur die magnetischen Wirkungen eingehend zu behandeln und zwar nur solche, welche im Apparate selbst ihre Ursache haben und nicht von außen herkommen.

a) Werden die Scheiben in Rotation versetzt, so entstehen dadurch ziemlich starke Luftbewegungen, welche einige unbewegliche Teile des Apparates ein wenig verschieben können; sind diese Teile magnetisch, so erhält man die Ablenkungen des Magnetometers. Das habe ich z. B. beobachtet, als ich die unbeweglichen Scheiben des Kondensators auf dicke Mikanitplatten montierte. Es muß also für möglichst feste Lage aller Teile gesorgt werden.

b) Ist die rotierende Scheibe selbst magnetisch (einige Sorten von Hartgummi), so geht die Magnetnadel bei langsamem Drehen der Scheibe hin und her und stellt sich bei rascher Rotation in eine Mittellage.

c) Wenn das Magnetsystem oder der Astasierungsmagnet unsymmetrisch in Bezug auf die rotierende Scheibe aufgestellt sind, so können in derselben Foucaultsche Ströme entstehen und das Magnetsystem ablenken. Bei den ersten Versuchen von F. Himstedt¹⁾ waren sogar diese Ablenkungen besonders störend und er mußte die Vergoldung der rotierenden Scheibe mit einer Graphitschicht ersetzen. Bei mir waren die Scheiben mit Stanniol beklebt und ich habe diese Ursache der Magnetometerablenkungen sehr gering gefunden.

d) Viel stärker sind die Wirkungen der Thermoströme. Das kupferne Rohr des Magnetometers mußte mit Karton und Watte umhüllt werden; aber auch in den unbeweglichen Teilen des Kondensators, namentlich wenn die Rotationsachse oder die Scheibe nicht genau genug montiert waren, entstanden so starke Thermoströme, daß die Magnetnadel manchmal über die Skala flog. Bestand der Kondensator aus Stanniol, so stellte sich schnell ein Gleichgewichtszustand ein, waren es aber Zinkplatten, so wandelte die Nadel viel langsamer und kam auch nach beendeter Rotation in ihre Ruhelage langsam

1) F. Himstedt, l. c. p. 563.

zurück. Um von diesen Störungen frei zu werden, habe ich alle metallischen Teile des Kondensators nahe an dem Magnetometer mit einem radialen Schlitz von 0,2 mm Breite versehen.

e) Ich habe oben schon von den störenden Einflüssen ganz kleiner Spitzen gesprochen. Sie bewirken erstens einen starken Elektrizitätsverlust und zweitens entstehen dadurch in den Scheiben elektrische Ströme, die das Magnetometer beeinflussen können. Natürlich muß die Spitze eine bestimmte Lage gegen das Magnetometer haben, denn ich habe oft bei hohen Potentialen Spitzen und sogar Funkenentladungen im Kondensator gehabt, ohne die geringste Ablenkung der Magnetnadel zu beobachten. Es wurde nur dann beobachtet, wenn die Spitzenwirkung fortfiel.

9. Die Wirkungen von a) bis d) (§ 8) sind unabhängig von der Rotationsrichtung und von der Ladung und hängen nur von der Geschwindigkeit ab; die Wirkung e) ist von der Rotationsrichtung und Rotationsgeschwindigkeit unabhängig und ändert sich nur mit dem Sinne der Ladung. Ich habe bemerkt, daß die Wirkung e) erst bei ca. 4000 Volt anfängt und unsymmetrisch ist, d. h. bei positiver und negativer Ladung ungleich. Zuweilen ist die Spitzenwirkung so konstant, daß man mit ihr den Rowlandeffekt beobachten kann. Dann erhält man ungleiche Ausschläge bei entgegengesetzter Rotation. Ist s die Spitzenwirkung, so erhält man z. B. bei einer Rechtsdrehung der Scheibe $a_1 = kn + s$, bei der Linksdrehung $-a_2 = -kn + s$.

So waren bei mir in einem Versuche die Ablenkungen:

bei + Rotation + 17,8

bei - Rotation - 5,5

Mittelwert 11,4

Nachdem die Spitze gleich gefunden und beseitigt wurde, erhielt ich:

bei + Rotation + 11,2

bei - Rotation - 12,0

Mittelwert 11,6

Ganz solche Erscheinungen, wie die hier geschilderten, haben Rowland und Hutchinson¹⁾ beobachtet, konnten aber den Grund dafür nicht angeben. Sie haben nämlich immer bei positiver Rotation (Zenith, Nord, Nadir, Süd) einen größeren Ausschlag (6,5 mm) beobachtet, als bei negativer (5,0). Die Differenz konnte dem Beobachtungsfehler nicht zugeschrieben werden. Ich bin geneigt sie dem genannten Versuchsfehler zuzuschreiben. Rowland und Hutchinson sagen zwar²⁾, daß sie die Ablenkungen bei stillstehenden Scheiben beseitigt haben, aber die Spitzenwirkung konnte auch bei der Rotation erst eintreten, wie ich zuweilen beobachtet habe. Himstedt³⁾, welcher keine vergoldete, sondern mit Graphit eingeriebene Glasscheibe benutzte, konnte die von Rowland beobachtete Unsymmetrie nicht realisieren.

10. Dafür hat aber F. Himstedt eine andere Erscheinung erhalten: die Proportionalität zwischen dem Ausschlage der Magnethadel und dem Potential der bewegten Ladung war nur bis zu 4000 Volts zu beobachten, darüber hinaus aber nicht mehr und F. Himstedt sieht keine andere Möglichkeit, diese Erscheinung zu erklären, als anzunehmen, daß die elektrische Ladung nur bis zu diesen Spannungen auf dem ponderablen Träger haftet, bei höheren aber nicht mehr mit dem Träger rotiert. Dagegen sprechen aber die Versuche von Rowland und Hutchinson, welche z. B. in der Tab. I Nr. 19 angeben, daß die Entfernung der Kondensatorbelegungen $e = 1,8$ cm und die elektrische Dichte $\sigma = 1,13$ C.G.S. war, woraus sich die Potentialdifferenz zu

$$V = 4 \pi e \sigma = 25,6 \text{ C.G.S.} = 7700 \text{ Volt}$$

berechnet, also fast doppelt so groß als der Grenzpotehtial von F. Himstedt. Nun aber sagt F. Himstedt, daß seine Isolation nur bis 4000 Volt⁴⁾ hielt und „wenn die Scheiben zu einem Potentiale von 14000 Volts geladen wurden, der

1) H. A. Rowland u. C. T. Hutchinson, l. c. p. 458.

2) l. c. p. 455.

3) F. Himstedt, l. c. p. 572.

4) l. c. p. 569.

Elektrometer ein sehr schnelles Sinken des Potentials anzeigte. Oft schon in einer Minute war das Potential auf ca. 4000 Volt gesunken.“ Ich vermute deshalb, daß wegen Isolationsmangel der obere Teil der rotierenden Scheibe, welcher an dem Magnetometer gerade vorbei ging, teilweise schon entladen war und nicht die erwartete Wirkung auf das Magnetometer ausüben konnte. Ich selbst habe nie solche Erscheinungen beobachtet.

Die Versuche.

11. Eine rotierende Mikanitscheibe *B* (Fig. 3) mit ringförmiger Stanniolbelegung, wie oben beschrieben, ist von einer unbeweglichen flachen Zinkschachtel *AC* umhüllt, welche nur eine Öffnung für die Achse und eine zweite kleine Öffnung *D* für die Kontaktfeder (vgl. p. 6, § 3) hat. Die Belegung der Scheibe wird durch Schleifring mit Bürsten *W* geladen und bildet mit der inneren Oberfläche der zur Erde abgeleiteten Zinkhülle einen geschlossenen Kondensator. Oben hat die Zinkhülle einen vertikalen, äußerst schmalen Schlitz, um Thermoströme vom Magnetometer fernzuhalten; der Schlitz ist mit breitem Karton und darauf mit Stanniol wieder zugeklebt. Außen ist an der Zinkschachtel ein isolierter Draht *E* für den Vergleichsstrom angekittet. Die Mikanitscheibe wird in Rotation versetzt und die Ausschläge der Magnetnadel beim Kommutieren der Ladung beobachtet. In der folgenden Tabelle sind die Resultate dieser Beobachtungen zusammengestellt. Dabei ist *V* die Potentialdifferenz in Volts. $\pm a$ die doppelte Ablenkung beim Kommutieren der Ladung. *c* die doppelte Ablenkung vom Hilfsstrom. $\pm n$ die Tourenzahl in der Sekunde. + Rotation ist Zenith, Nord, Nadir, Süd.

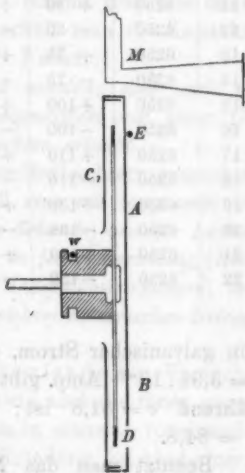


Fig. 3.

Tabelle I.

Magnetometer Nr. 1 (Fig. 2, a).

Nr.	V	n	a		Diff.	c	$\frac{a \cdot 10^6}{c \cdot V \cdot n}$
			beob.	ber.			
1	1875	+ 77	+ 5,8	+ 5,5	+0,3	39,0	1,030
8	1875	- 77	- 6,2	- 6,0	+0,2	42,8	1,008
2	3750	+ 77	+14,1	+14,3	-0,2	50,9	0,959
7	3750	- 77	-13,5	-13,0	+0,5	46,0	1,015
3	5000	+ 77	+19,2	+19,1	+0,1	50,9	0,980
6	5000	- 77	-17,4	-17,3	+0,1	46,0	0,983
4	6250	+ 77	+21,4	+21,4	+0,0	45,5	0,977
5	6250	- 77	-22,0	-21,5	+0,5	45,7	1,000
9	6250	+ 15 ¹⁾	+ 4,1	+ 4,2	-0,1	45,8	0,956
10	6250	- 15	- 4,0	- 4,2	-0,2	45,8	0,936
11	6250	+ 30	+ 8,6	+ 8,3	+0,3	45,5	1,012
12	6250	- 30	- 8,7	- 8,4	+0,3	45,6	1,016
13	6250	+ 75	+20,0	+20,7	-0,7	45,2	0,946
14	6250	- 75	-21,0	-20,9	+0,1	45,7	0,981
15	6250	+100	+30,0	+28,6	+1,4	47,0	1,024
16	6250	-100	-29,4	-29,2	+0,2	47,8	0,983
17	6250	+110	+32,7	+33,0	-0,3	49,2	0,968
18	6250	-110	-32,2	-33,0	+0,8	49,2	0,953
19	6250	+130	+43,0	+43,9	-0,9	55,4	0,956
20	6250	-130	-42,0	-43,9	-1,9	55,4	0,933
21	6250	+150	+45,5	+46,0	-0,5	50,2	0,966
22	6250	-150	-46,1	-46,3	-0,2	50,6	0,973

Mittelwert - 0,980

Ein galvanischer Strom, durch die Stanniolbelegung geschickt, $i = 3,96 \cdot 10^{-5}$ Amp. gibt einen doppelten Ausschlag $b = 43,9$, während $c = 51,8$ ist; also b reduziert auf $c = 100$ ist $b_1 = 84,8$.

Benutzt man das Mittel aus allen Beobachtungen von $a/CVn = 0,980$ für die Berechnung der Kapazität, so erhält man

$$C = \frac{i}{b_1} \frac{a}{CVn} = 4,58 \cdot 10^{-11} \text{ Farad.}$$

Direkte Bestimmungen gaben $C = 4,56 \cdot 10^{-11}$ Farad

Differenz 0,02 oder $\frac{1}{2}$ Proz.

1) Mit der Hand gedreht.

Benutzt man umgekehrt die bestimmte Kapazität der rotierenden Scheibe und berechnet für jede Versuchsreihe die Ausschläge a , so sieht man, daß die Übereinstimmung mit den wirklich beobachteten Ausschlägen eine befriedigende ist. Berechnet man aus diesen Versuchen die Lichtgeschwindigkeit, so ergeben sich Werte von $2,86 \cdot 10^{10}$ bis $3,16 \cdot 10^{10}$; als Mittelwert $v = 3,01 \cdot 10^{10}$ cm/sec statt des $v = 3 \cdot 10^{11}$, welcher bei der Berechnung der elektrischen Einheiten angenommen worden ist. Diese genaue Übereinstimmung ist natürlich eine zufällige und soll nur zeigen, daß die Fehler bei den einzelnen Beobachtungsreihen keine systematischen Fehler sind.

Ganz analoge Resultate erhält man mit dem Magnet-system Nr. 2 (Fig. 2, b); hier sind zwar die Ausschläge zweimal größer als bei dem System Nr. 1, aber größere Genauigkeit ist dadurch nicht erzielt worden. Nimmt man alle meine definitiven Versuche in Betracht, so erhält man die Kapazität von $C = 4,4 \cdot 10^{-11}$ bis $C = 4,7 \cdot 10^{-11}$ Farad.

Durch diese Versuche ist gezeigt worden, daß auch die direkte Magnetometermethode den Rowlandeffekt mit einer Genauigkeit von ca. ± 5 Proz. zu beobachten erlaubt.

Aus allen bisher von verschiedenen Beobachtern gemachten Versuchen können wir schließen, daß eine mit langsamer Geschwindigkeit (bis zu 150 Meter in der Sekunde) bewegte Ladung ein magnetisches Feld erzeugt, welches in jeder Beziehung (Richtung, Größe, Verteilung im Raume, Induktionswirkungen) dem Felde eines galvanischen Stromes von gleichem numerischen Betrage äquivalent ist.

12. Bei der Wiederholung des Rowlandschen Versuches werden manchmal die rotierenden, sowie auch die ihnen gegenüberstehenden unbeweglichen Scheiben in einzelne voneinander isolierte Sektoren eingeteilt. Diese Einteilung ist aber durchaus nicht notwendig. Schon Rowland¹⁾, welcher bei seinen ersten Versuchen eine vergoldete Ebonitscheibe benutzte, hat gezeigt, daß man dieselben magnetischen Wirkungen erhält, wenn die Vergoldung die Oberfläche der Scheibe gleichmäßig bedeckt oder in Sektoren eingeteilt ist. Hr. H. Pender²⁾

1) H. v. Helmholtz, Ges. Abhandl. 1. p. 793.

2) H. Pender, l. c. p. 206.

bestätigt dieses Resultat auch. Ebenso hat Himstedt¹⁾ eine Glasscheibe mit einer ununterbrochenen Graphitschicht am Rande benutzt. Bei mir²⁾ war früher die rotierende Mikanitscheibe am Rande mit sechs Stanniolstreifen beklebt, welche voneinander durch $\frac{1}{2}$ mm breite Zwischenräume isoliert waren; aber diese Einteilung war nicht wesentlich und hatte nur den Zweck die elektrischen Ströme, welche etwa im Moment der Ladung durch Schleifkontakte entstehen könnten, von dem Magnetsystem fernzuhalten. Der Schleifkontakt war stets an dem unteren Stanniolstreifen angelegt, während der obere schon fertig geladen an dem Magnetsystem vorbeiging. Die feststehenden Scheiben waren auch bei mir volle Zinkscheiben. Später, nach Verbesserung der Schleifkontakte erwies sich auch die oben genannte Einteilung als überflüssig und ich konnte einige Versuche sogar mit einer vollen Aluminiumscheibe anstellen.

Es verhält sich also die konvektiv bewegte Ladung so, als ob sie an der Materie haftete.

Dasselbe gilt natürlich auch für die Ladung auf der feststehenden Scheibe, denn sollte sich diese auch mitbewegen, so würde dadurch auf der feststehenden Scheibe ein gewöhnlicher (Konduktions-)Strom entstehen, welcher die magnetische Wirkung des Konvektionsstromes größtenteils kompensieren würde. Der Versuch zeigt also, daß dieses nicht der Fall sein kann.

Um das noch deutlicher zu zeigen und auch zu untersuchen, wie sich die einander entsprechenden Ladungen der beiden Belegungen *eines und desselben Kondensators* bei der elektrischen Konvektion verhalten, habe ich folgende Anordnung gewählt.

13. Zwei rotierende Mikanitscheiben (Fig. 4) *A* und *B* und eine unbewegliche *C*, welche ebenso wie im eben beschriebenen Versuche mit Stanniolstreifen beklebt waren, bilden zusammen einen Kondensator. *C*, *D* und *E* sind fest an die Bodenplatte und an die Stützen des Apparates angeschraubte Mikanitplatten, die mit 4 cm breitem Stanniol beklebt als

1) F. Himstedt, l. c. p. 560.

2) A. Eichenwald, l. c. p. 708.

Schutzringe dienen sollen. Sie haben nicht den Zweck ein homogenes Feld herzustellen, sondern nur eine vollkommene Symmetrie des Feldes um die Rotationsachse zu erreichen, was für reine elektrische Konvektion wesentlich ist (vgl. § 18). Diese Symmetrie des Feldes kann bei offenem Kondensator, wie wir ihn jetzt gebrauchen, durch die Stützen und das Magnetometergehäuse zerstört werden. Die Abstände zwischen *A*, *B* und *C* sind 1,2 cm.

14. Mit diesem Apparate kann man zunächst zeigen, daß während der Rotation der Scheiben keine Konduktionsströme entstehen. Zu dem Zwecke verbindet man die Schleifbürste der Scheibe *A* mit einem empfindlichen Galvanometer, dessen anderes Ende an Erde gelegt wird; da das eine Ende der ringförmigen Stanniolbelegung der Scheibe *A* mit dem Schleifring, das andere Ende mit der Achse, also mit der Erde verbunden ist, so muß der in der Stanniolbelegung gebildete Strom den Weg durch das Galvanometer nehmen.

Wird die Scheibe *B* bis auf 6000 Volts geladen und in Bewegung gesetzt, so bemerkt man im Galvanometer keine Ablenkungen; rotiert aber die Scheibe *A*, so entstehen im Schleifring Thermostrome und außerdem bemerkt man beim Kommutieren der Ladung kleine Zuckungen des Galvanometers, die ziemlich unregelmäßig sind, deren Sinn aber von der Rotationsrichtung unabhängig ist. Es sind wahrscheinlich Ladungsströme oder auch Thermostrome, die durch kleine Fünkchen im Schleifringe beim Kommutieren entstehen. Jedenfalls sind das keine dauernden Ablenkungen und das Galvanometer geht nach jedem Kommutieren der Ladung der Scheiben wieder auf seinen Nullpunkt zurück. Die Galvanometerempfindlichkeit war $2 \cdot 10^{-9}$ Amp. bei 5 Ohm Widerstand. Der Konvektionsstrom war aber von der Ordnung $2 \cdot 10^{-5}$, also 10 000 mal größer.

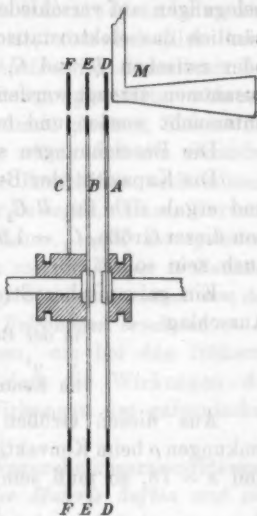


Fig. 4.

15. Derselbe Apparat wurde zur Beobachtung des Rowland-effektes benutzt, indem das Magnetometer beobachtet wurde, während die geladenen Scheiben *A* und *B* einzeln oder zusammen in gleicher oder entgegengesetzter Richtung rotierten. Außerdem konnten die den Kondensator bildenden Stanniol-belegungen auf verschiedene Weise geladen werden; es konnte nämlich das elektrostatische Feld entweder zwischen *A* und *B*, oder zwischen *B* und *C*, oder zwischen allen drei Belegungen zusammen erzeugt werden. Alle diese Fälle sind experimentell untersucht worden und in der Tab. II zusammengestellt.

Die Bezeichnungen sind die früheren.

Die Kapazität der Belegungen wurde wie früher bestimmt und ergab sich für *B* $C_2 = 3 \cdot 10^{-11}$ Farad., für *A* die Hälfte von dieser Größe, $C_1 = 1,5 \cdot 10^{-11}$, wie es aus Symmetriegründen auch sein sollte.

Ein galvanischer Strom $i = 4 \cdot 10^{-6}$ gibt einen doppelten Ausschlag

in der Belegung *A* $b_1 = 108,8$

" " " *B* $b_2 = 49,2$

im Kontrolldraht $c = 50,0$.

Aus diesen Größen lassen sich die Magnetometerablenkungen *a* beim Konvektionsstrom berechnen. Wenn $V = 6250$ und $n = 78$, so muß sein

$$a_1 = \frac{C_1 V n b_1}{i} = 19,9.$$

$$a_2 = \frac{C_2 V n b_2}{i} = 18,0.$$

Tabelle II.

Nr.	Geerdet	El. Feld zwischen	Rotiert		Reduz. Ausschlag		Diff.
			<i>A</i>	<i>B</i>	beob.	ber.	
1	<i>A</i> und <i>C</i>	<i>A</i> — <i>B</i> — <i>C</i>	±	...	± 20,1	± 19,9	+0,2
2	<i>A</i> und <i>C</i>	<i>A</i> — <i>B</i> — <i>C</i>	...	±	± 17,9	± 18,0	-0,1
3	<i>A</i> und <i>C</i>	<i>A</i> — <i>B</i> — <i>C</i>	±	±	± 2,0	± 1,9	+0,1
4	<i>A</i> und <i>C</i>	<i>A</i> — <i>B</i> — <i>C</i>	±	∓	± 37,5	± 37,9	-0,4
5	<i>A</i>	<i>A</i> — <i>B</i>	±	...	± 20,5	± 19,9	+0,4
6	<i>A</i>	<i>A</i> — <i>B</i>	...	±	± 8,4	± 9,0	-0,6
7	<i>A</i>	<i>A</i> — <i>B</i>	±	±	± 10,6	± 10,9	-0,3
8	<i>A</i>	<i>A</i> — <i>B</i>	±	∓	± 28,6	± 28,9	-0,3

Ich glaube, daß die hier angegebenen zwei Fälle genügen, um zu zeigen, daß die magnetischen Wirkungen zweier Konvektionsströme sich superponieren.

Hierzu muß ich bemerken, daß das Superpositionsprinzip für die magnetischen Wirkungen der Konvektionsströme schon von Rowland und Hutchinson, von Himstedt und Pender hinreichend genau bewiesen worden ist, aber bei allen ihren Versuchen waren immer zwei *verschiedene* Kondensatoren benutzt, wobei in jedem nur die eine Belegung rotierte, während die andere stehen blieb, und man könnte glauben, daß es für die magnetische Wirkung notwendig wäre, daß die einander entsprechenden, durch Faradaysche Kraftlinien verbundenen Ladungen sich relativ gegen einander bewegen. Unser Versuch Nr. 7, Tab. II zeigt, daß auch dann, wenn der geladene Scheibenkondensator als Ganzes wie ein starrer Körper in Rotation versetzt wird, die magnetische Wirkung als Superposition von den magnetischen Wirkungen jeder seiner Belegungen erscheint.

Ich konnte mich auch bei diesen, wie bei den früheren Versuchen mehrmals überzeugen, daß die Wirkungen des Konvektionsstromes sich mit den Wirkungen des galvanischen Stromes i auch superponieren.

Endlich können wir, alle diese Versuche zusammenfassend, schließen, daß die Ladungen an der Materie haften und sich mit derselben bewegen, und zwar sind bei unserer Anordnung die Bewegungen wie auch die magnetischen Wirkungen der in einem Kondensator einander entsprechenden Ladungen unabhängig voneinander.

16. Bei dieser Gelegenheit will ich die Frage über Bewegung der Kraftlinien berühren. Wir sind ja gewohnt die zwei „gebundenen“ Elektrizitäten in einem Kondensator durch Kraftlinien zu verbinden, oder nach der neueren Anschauung sind ja die Ladungen nichts als Enden der Kraftlinien. Was geschieht mit den Kraftlinien während der Bewegung? Im Falle, wo der Kondensator als Ganzes bewegt wird, können wir sagen, daß die Kraftlinien mit bewegt werden und ihre Enden an denselben Teilen der Materie bleiben. Es entsteht also ein reiner Konvektionsstrom. Diese Anschauung führt hier zu keinem Widerspruch, denn sie wird durch den Versuch Nr. 7, Tab. II bestätigt. Wird aber irgend eine Scheibe A

relativ zur anderen B bewegt und nehmen wir an, die Kraftlinien bewegen sich mit, so müssen sich ihre Enden auf der unbeweglichen Scheibe B auch bewegen und einen Konduktionsstrom bilden. Nehmen wir andererseits an, die Kraftlinien bewegen sich nicht, so können ihre Endpunkte an der bewegten Scheibe A sich auch nicht bewegen und wir bekommen jetzt auf der Scheibe A einen Konduktionsstrom. In beiden Fällen würde der Rowlandeffekt wesentlich modifiziert sein, also beide Annahmen widersprechen dem Versuch. Der Begriff von der Bewegung der Kraftlinien ist also mit einer gewissen Vorsicht zu benutzen; will man aber der Anschaulichkeit halber mit diesem Begriffe operieren, so muß man zuerst in jedem Punkte des Raumes das elektrostatische Feld in seine einzelnen Bestandteile zerlegen, welche jeder einzelnen Ladung angehören und so von jeder positiven Ladung die Kraftlinien nicht zu den entsprechenden negativen Ladungen, sondern durch alle Körper, sogar durch alle Leiter hindurch ins Unendliche ziehen; ebenso müssen vom Unendlichen Kraftlinien gezogen werden, welche in den negativen Ladungen enden. Definiert man so die Kraftlinien, so kann man von ihrer Bewegung mit der Ladung sprechen und auf diese Weise alle die Erscheinungen der elektrischen Konvektion erklären.¹⁾

Hr. J. J. Thomson hat in seinem bekannten Buche „Recent Researches in Electricity and Magnetism“ eine Theorie entwickelt, nach welcher die magnetische Kraft durch die Bewegung der elektrischen Kraftlinien erklärt wird, und um das Vorhandensein eines magnetischen Feldes auch da zu erklären, wo kein elektrisches Feld, also auch keine eigentlichen Kraftlinien sich befinden, mußte er eine Hülfshypothese machen, daß überall im Äther geschlossene (d. h. ohne Endpunkte) Kraftlinien²⁾ existieren, die durch die Bewegung der Faraday'schen Kraftlinien auch in Bewegung gesetzt werden und so die Fortsetzung des magnetischen Feldes bilden. Diese geschlossenen Kraftlinien müssen aber von der Intensität $E = 0$ sein, weil geschlossene Kraftlinien von endlicher Intensität im

1) Analoges gilt für die magnetischen Kraftlinien (unipolare Induktion).

2) „Closed tubes“ p. 2.

statischen Felde nicht existieren können.¹⁾ Mathematisch kommt das also darauf hinaus, daß wir in einem beliebigen Punkte des Raumes das Feld in seine einzelnen Bestandteile, welche von den einzelnen Ladungen herrühren, zerlegbar denken müssen. Es ist klar, daß dann die magnetischen Wirkungen der einzelnen Ladungen bei ihrer Bewegung sich auch superponieren werden.

17. Mit der oben beschriebenen Anordnung habe ich auch die Wirkung der Dielektrika untersucht, indem ich Paraffin- oder Hartgummiplatten von 1 cm Dicke zwischen den Scheiben *A* und *B* einschob. Die Platten wurden an *B* fest angelegt und ließen einen genügenden Zwischenraum (2 mm), damit *A* rotieren konnte. Das elektrostatische Feld wurde nur zwischen *A* und *B* erzeugt. In der Tab. III sind die mit dem kleinen Magnetometer (Fig. 2 b) gemachten Beobachtungen angegeben.

Ganz ebenso, wie wir früher aus den Beobachtungen über die magnetische Wirkung der elektrischen Konvektion die Kapazität des Kondensators berechnen konnten, können wir jetzt die Dielektrizitätskonstante berechnen; dazu brauchen wir nur relative Messungen anzustellen. Natürlich muß bei der Berechnung der 2 mm dicke Luftzwischenraum in Betracht gezogen werden.

Tabelle III.

Dielektrikum	Beobachteter Ausschlag	Verhältnis der Ausschläge	Dielektrizitätskonstante		Fehler
			aus der Beobachtung berechnet	direkt bestimmt	
Luft	29,0	1,00	1,00	1,00	—
Paraffin	41,8	1,44	1,56	1,68 ²⁾	8 %
Hartgummi	62,6	2,17	2,86	2,96	5 %

Wie man sieht, stimmt die aus dem Rowlandeffekt berechnete Dielektrizitätskonstante mit der direkt bestimmten genügend überein.

1) Vgl. z. B. E. Cohn, Das elektromagnetische Feld p. 41. 1900.

2) Paraffin war mit kleinen Luftbläschen.

18. Bis jetzt haben wir nur reine elektrische Konvektion behandelt; es ist aber klar, daß nicht bei jeder Bewegung des geladenen Körpers eine solche stattfindet. Im allgemeinen entstehen bei solchen Bewegungen in den benachbarten Leitern Konduktionsströme und im elektrischen Felde Verschiebungsströme. Ich will unten einige solcher Fälle untersuchen.

Haben wir einen Rotationskörper, welcher mit gleichförmiger Geschwindigkeit um seine Symmetrieachse rotiert und ist das elektrostatische Feld auch symmetrisch um dieselbe Achse angeordnet, so bleiben bei der Rotation alle Verhältnisse ungeändert. Das Feld ändert sich nicht, es entstehen keine Verschiebungsströme und keine Konduktionsströme in den benachbarten Leitern. Die Konvektion ist eine reine. Wollen wir also die magnetische Wirkung eines Konvektionsstromes unter reinen Verhältnissen studieren, so müssen wir für den Versuch, streng genommen, nur volle leitende Scheiben, d. h. wirkliche Rotationskörper benutzen und keine Sektoreneinteilung zulassen.¹⁾ Sind die Zwischenräume zwischen den einzelnen Sektoren klein, so sind sie unschädlich, können aber praktisch von Nutzen sein, wie oben auseinandergesetzt ist; sind sie aber groß, so sind die Bedingungen für reine Konvektion verletzt.

Betrachten wir irgend ein Element der Oberfläche eines beliebigen Sektors, so ist es klar, daß es bei der Bewegung in verschiedenen Bedingungen sein wird, wenn er sich gegenüber einem leitenden Sektor oder gegenüber einem isolierten Zwischenraum befindet. Bei der Bewegung der Sektoren gegeneinander wird die Feldintensität an jedem von ihnen an Richtung und Größe geändert und es entstehen Konduktionsströme, welche auch auf das Magnetometer wirken können und so die Versuchsergebnisse verwickeln.

1) Bei der Kritik der Crémieuschen Versuche hat Hr. H. Wilson (Phil. Mag. (6) 2. p. 150. 1901) ihm einen Vorwurf gemacht, daß bei ihm die Sektoren wahrscheinlich schlecht voneinander isoliert waren. Wir kommen hier gerade zum entgegengesetzten Resultate: die Sektoren brauchen gar nicht isoliert zu werden. Die Versuchsanordnung von E. Adams mit bewegten Kugeln ist in Bezug auf die Reinheit der Konvektion auch nicht einwandfrei.

19. Diese Konduktionsströme hat schon Rowland bei seinen ersten Versuchen¹⁾ beobachtet. Er ließ eine vergoldete Ebonitscheibe, deren Goldüberzug durch eine Reihe feiner kreisförmiger Linien in Ringe geteilt war, die also voneinander für kleine Potentialdifferenzen isoliert waren, zwischen zwei unbeweglichen Sektoren *A* rotieren (Fig. 5). Wird der Sektor *A* mit positiver Elektrizität geladen und rotiert die Ebonitscheibe in der Richtung *ba*, so wird bei dieser Rotation in der Goldbelegung bei *b* immer neue negative Elektrizität gebunden und positive frei; bei *a* wird immer negative Elektrizität frei. Die freien Elektrizitäten neutralisieren sich durch einen Konduktionsstrom, welcher zwei Wege hat: der eine ist *bca*, der andere *bda*.²⁾ Diesen letzteren konnte Rowland mit der Magnetnadel nachweisen.

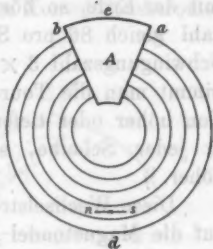


Fig. 5.

20. Man muß aber bemerken, daß bei diesem Versuche in der rotierenden Scheibe selbst kein konstanter Strom fließt, sondern ein Wechselstrom, welcher aber wegen der Rotation ein im Raume feststehendes Magnetfeld erzeugt. Ich konnte diesen Wechselstrom direkt mit dem Telephon nachweisen. Zu dem Zwecke wird die ringförmige Stanniolbelegung der Scheibe *A* (Fig. 4) in sechs isolierte Sektoren eingeteilt; zwei von diesen Sektoren werden mit einem Telephon, die anderen mit der Erde verbunden. Die Scheibe *B* wird mit drei einzelnen Stanniolsektoren beklebt, indem die Zwischenräume den Sektoren gleich genommen werden. Rotiert die geladene Scheibe *B*, so hört man im Telephon sehr deutlich einen Ton, welcher genau der Tourenzahl und der Sektorenzahl entspricht.

Noch besser hört man diese Töne bei folgender Anordnung. Die rotierende Mikanitscheibe *B* ist wie früher mit drei Stanniolsektoren beklebt, sodaß die Zwischenräume den Sektoren gleich sind, und befindet sich zwischen ebensolchen drei Sek-

1) H. v. Helmholtz, Ges. Abhandl. 1. p. 793.

2) Diese Erklärung entnehme ich H. v. Helmholtz, l. c. p. 794.

toren A aus Zink, welche mit der Erde verbunden werden können. Werden die Sektoren B geladen, so entstehen während der Rotation in allen Sektoren Wechselströme (keine Sinusströme). Verbindet man die Sektoren B durch ein Telephon mit der Erde, so hört man einen lauten Ton. Ist die Tourenzahl gleich 86 pro Sekunde, so hat man im Telephon die Schwingungszahl $3 \times 86 = 258$, was einem Ton c entspricht; nimmt man die Tourenzahl größer oder kleiner, so wird der Ton höher oder tiefer; nimmt man sechs Sektoren statt drei in jeder Scheibe, so erhält man die Töne eine Oktave höher.¹⁾

Diese Wechselströme in den unbeweglichen Sektoren üben auf die Magnetnadel keine Wirkung, aber die Wechselströme in den beweglichen Sektoren kommen bei der Magnetnadel immer mit derselben Phase vorbei und können die Ablenkung der Nadel beeinflussen.

21. Am übersichtlichsten können die Konduktionsströme in der folgenden Anordnung beobachtet werden. Die Hälfte von der rotierenden, mit der Erde leitend verbundenen Scheibe B ist von einem Zinksektor A bedeckt. Der Sektor wird geladen und das Magnetometer beobachtet. Nehmen wir an, der Sektor A sei mit $+$ Elektrizität geladen und die Scheibe B rotiere in der Richtung $abcd$, so haben wir bei abc eine Konvektion der negativen Elektrizität $-K$ in derselben Richtung; bei a , wo die ungeladenen Teile der Scheibe B ankommen, wird immer positive Elektrizität frei und es entstehen zwei gleiche Konduktionsströme $+G$: der eine geht über abc , der andere über adc . Alle diese Ströme wirken auf das Magnetometer und wir beobachten in der Stellung (Fig. 6) die Wirkung von $-G$, in der Stellung (Fig. 7) die Wirkung von $-K + G$. Nun ist aber $K = 2G$, wir müssen also in beiden Stellungen ganz gleiche Ausschläge des Magnetometers erhalten. Der Unterschied ist aber der, daß wir im ersten Falle das magnetische Feld von einem gewöhnlichen Strome $-G$ beobachten, im zweiten Falle aber eine Super-

1) Man kann diesen Apparat einen elektrischen Wechselstrom-generator nennen, weil er in der Tat den in der Technik so verbreiteten elektromagnetischen Alternatoren sehr ähnlich ist.

position eines gewöhnlichen Stromes $+G$ mit einem Konvektionsstrome $-K$.

Bei diesem Versuche bilden die zwei galvanischen Ströme über abc und adc die Fortsetzung von dem Konvektionsstrome abc . Die magnetische Wirkung des Konvektionsstromes

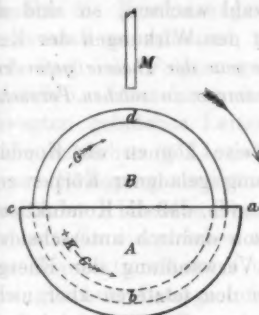


Fig. 6.

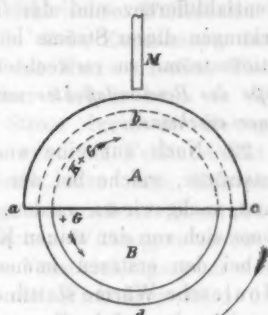


Fig. 7.

wird dabei durch die Wirkung des Konduktionsstromes auf die Hälfte vermindert.

Zwischen a und c entsteht eine Potentialdifferenz. Da der Strom von der Ordnung 10^{-5} und der Widerstand des Stanniolringes ca. 1 Ohm ist, so ist die Potentialdifferenz zwischen a und c auch von der Ordnung 10^{-5} Volts.¹⁾

Ich will einige Beobachtungen, die mit dieser Versuchsanordnung gemacht worden sind, hier mitteilen.

Tabelle IV.

Nr.	V	n	$-g$	$\frac{-G}{V \cdot n} \cdot 10^5$	$-K+G$	$\frac{-K+G}{V \cdot n} \cdot 10^5$	K		Diff.
							beob.	ber.	
1 u. 5	1875	± 70	$\pm 2,7$	2,05	$\pm 2,6$	2,00	5,3	5,2	+0,1
2 u. 6	3750	± 70	$\pm 5,2$	1,98	$\pm 5,4$	2,06	10,6	10,5	+0,1
3 u. 7	5000	± 70	$\pm 7,2$	2,07	$\pm 7,1$	2,03	14,3	14,0	+0,3
4 u. 8	5000	± 120	$\pm 11,2$	1,87	$\pm 12,0$	2,00	23,2	24,0	-0,8

1) Bei genügender Kapazität oder Selbstinduktion der Scheibe würde eine Phasenverschiebung der Potentialdifferenz gegen die Ströme nach bekannten Regeln eintreten.

Die oben angeführten theoretischen Betrachtungen sind also durch den Versuch bestätigt. Da diese Konduktionsströme, wie auch aus der Tab. IV zu sehen ist, mit dem Sinne der Ladung und der Rotation ihren Sinn wechseln und da die Ablenkungen der Magnetnadel hier auch proportional der Potentialdifferenz und der Tourenzahl wachsen, so sind die Wirkungen dieser Ströme leicht mit den Wirkungen der Konvektionsströme zu verwechseln. *Die von der Theorie geforderte Größe des Rowlandeffektes wird aber immer in solchen Versuchen kleiner erscheinen.*

22. Noch auf eine andere Weise können die Konduktionsströme, welche bei der Bewegung geladener Körper entstehen, nachgewiesen werden. Wir wissen, daß die Konduktionsströme sich von der reinen Konvektion dadurch unterscheiden, daß bei den ersteren immer eine Verwandlung der Energie in Joulesche Wärme stattfindet, bei den letzteren aber nicht. Entstehen also bei der Bewegung geladener Körper Konduktionsströme, so muß die Bewegung gehemmt werden. Diese Wirkungen der Konduktionsströme hat H. Hertz¹⁾ zuerst beobachtet. Er hängte eine 10 cm lange horizontale Nadel, welche an ihren Enden zwei horizontale 3 cm lange und 2 cm breite Messingplättchen trug, an einem vertikalen Drahte auf. Die Nadel konnte über einer relativ gut leitenden Spiegelglasplatte Torsionsschwingungen ausführen. Wurde die Nadel geladen, so entstanden bei ihrer Bewegung auf der Glasplatte Konduktionsströme, welche die Bewegung deutlich dämpften. Wir können diesen Versuch von Hertz noch ergänzen. Nimmt man statt der Nadel eine volle Scheibe, d. h. einen Rotationskörper, so erhalten wir keine Dämpfung. Das elektrostatische Feld bleibt nämlich jetzt an der Glasplatte auch bei der Bewegung konstant und es entstehen keine Leitungsströme, also auch kein Energieverbrauch. Geringe Dämpfung kann man auch bei der vollen Scheibe beobachten, wenn ihre Ebene nicht genau senkrecht zu der Schwingungsachse angeordnet ist.

Bilden die Ebenen der Scheibe und der Glasplatte einen Winkel, ist die Scheibe aber senkrecht zur Rotationsachse angeordnet, so bleibt bei der Rotation der Scheibe das Feld

1) H. Hertz, Wied. Ann. 13. p. 267. 1881.

an der Glasplatte dennoch konstant, nicht aber in den einzelnen Teilen der Scheibe; es entstehen also auf der letzteren Konduktionsströme, welche aber wegen der großen Leitfähigkeit des Kupfers keine beobachtbare Dämpfung verursachen können.

23. Durch die hier angeführten Versuche habe ich mich bemüht die Erscheinungen der elektrischen Konvektion experimentell zu erläutern, aber alle diese Experimente lassen sich auch als Folgerungen aus der Maxwellschen Theorie hinstellen. Denn auch nach dieser Theorie kann in einem bewegten geladenen Leiter kein Strom durch die Bewegung allein entstehen (§ 14 und § 22), wenn die Feldintensität bei dieser Bewegung unverändert bleibt, also reine Konvektion stattfindet. Dieselbe Theorie sagt aus, daß der Konvektionsstrom CVn die gleichen magnetischen Wirkungen ausübt wie der Konduktionsstrom i und der Verschiebungsstrom dE/dt von gleichem Betrage und daß die Wirkungen aller dieser Ströme sich einfach superponieren. *Was also die im elektrostatischen Felde bewegten Leiter anbetrifft, so ist die Maxwell'sche Theorie mit dem Versuche in voller Übereinstimmung.*

24. Nach der Elektronentheorie wird ein jeder elektrischer Strom als Konvektionsstrom angesehen und der Rowlandsche Versuch bekommt hier eine fundamentale Bedeutung. Betrachten wir unsere Versuche vom Standpunkte der Elektronentheorie, so können wir aus ihnen verschiedene Schlüsse ziehen.

Wir haben gesehen (§ 14 und § 22), daß bei reiner elektrischer Konvektion in einem benachbarten Leiter kein Strom entstehen kann; nach der Elektronentheorie soll dasselbe auch für den galvanischen Strom gelten und das ist bekanntlich schon längst von Faraday bewiesen worden.

Es ist auch klar, daß weder ein Leiter noch die einzelnen Teilchen des Leiters irgend eine Schirmwirkung im magnetischen Felde eines elektrischen Stromes ausüben können.

Bewegt sich aber ein Elektron in einem Leiter, so bilden die einzelnen Teilchen des Leiters Unhomogenitäten im Raume; die Bewegung des Elektrons wird keine reine Konvektion sein und, wie wir sehen, muß dann eine Hemmung der Bewegung und Energieverlust eintreten. So könnte man den Widerstand der Leiter und die Joulesche Wärme erklären. Die Reibung der Elektronen würde so eine rein elektromagnetische Ursache haben.

Die Schwingungen des Elektrons werden ja durch Strahlung gedämpft und diese Dämpfung muß von den Abständen und von der Verteilung der benachbarten Teilchen beeinflußt werden. Es können endlich solche Fälle eintreten, wo durch diese Verteilung die Dämpfung völlig aufgehoben wird.

Bekanntlich hat Ampère eine Hypothese aufgestellt, nach welcher der Magnetismus im Eisen den Molekularströmen zugeschrieben wird. Diese Molekularströme in permanenten Magneten müssen sich in widerstandslosen Bahnen bewegen. Für gewöhnliche Ströme ist das nicht wohl möglich, aber es steht nichts im Wege hier Konvektionsströme ohne Energieverlust, d. h. reine elektrische Konvektion anzunehmen.

Moskau, Ingenieur-Hochschule, Januar 1903.

(Fortsetzung folgt.)

(Eingegangen 8. Februar 1903.)

2. Über die verstimmte Oktave bei Stimmgabeln und über Asymmetrietöne; von Franz Lindig.

[Auszug aus der Kieler Dissertation, II. Teil. ¹⁾]

Bedeutung der Oktavenschwebung für die Phasenfrage,
bisherige Behandlung des Problems und Ergebnisse vorliegender
Untersuchungen.

Bei der Frage, ob bei einem Tonintervall ein Phasenunterschied der Komponenten unserem Ohr hörbar wird, oder nicht, ist vielfach der Fall der verstimmten Stimmgabeloktave angeführt und für die eine wie die andere Entscheidung benutzt worden: Wenn man zwei Stimmgabeln, die annähernd das Intervall der Oktave bilden, zusammen ertönen läßt, während sie auf ihren Resonanzkästen stehen, so hört man dabei leise schwebungsartige Klangveränderungen. Es scheint, als ob Grundton und Oktave abwechselnd hervortreten. Hat man es hier mit einem wirklichen Hörbarwerden der Phasen zu tun? Dies stünde in Widerspruch mit dem, was von Helmholtz ²⁾, Hermann ³⁾ und zuletzt von mir vermittelt der *Telephonsirene* ⁴⁾ über die Phasenfrage gefunden worden ist.

Helmholtz sieht die Erklärung der Oktavenschwebung in dem sich während des Zusammenklanges der Gabeln bildenden ersten Differenztone; dieser bilde mit der Oktavengabel Schwebungen des Einklangs. Wenn die Erscheinung aber auch bei schwach angeschlagenen Stimmgabeln auftritt, so muß jene Erklärungsweise uns wenigstens zweifelhaft erscheinen, denn die Helmholtzschen Kombinationstöne treten gemäß ihrer Theorie ⁵⁾ immer nur dann auf, wenn die ver-

1) Der Fakultät eingereicht im Mai 1902.

2) H. v. Helmholtz, Die Lehre von den Tonempfindungen, I. Aufl. p. 190 f. 1863.

3) L. Hermann, Pfügers Archiv 56. p. 467 f. 1894; Wied. Ann. 68. p. 392 f. 1896.

4) F. Lindig, Ann. d. Phys. 10. p. 242 ff. 1903.

5) H. v. Helmholtz, Pogg. Ann. 99. p. 497 f. 1856; Wissenschaftl. Abhandl. 1. p. 268 f. 1882.

wendeten, kombinierten Töne so stark sind, daß auch „die Quadrate der Verschiebungen einen merklichen Einfluß auf die Größe der Bewegungskräfte erhalten“.

Lord Kelvin¹⁾, sowie R. König²⁾ sehen in der schwebungsartigen Klangveränderung der verstimmtten Oktave den direkt durch das Ohr wahrgenommenen allmählichen Phasenwechsel zwischen Grundton und Oktave. Denn sie gehen von der Voraussetzung aus, daß die Stimmgabeln gar keine, oder doch nur hohe, unharmonische Obertöne, aber nicht die Oktave, erzeugen können. Daher ist ihnen dieser Fall ein klarer Beweis für den Einfluß der Phasen auf die Klangfarbe.

Eine andere Erklärung des vorliegenden Phänomens gründet sich auf die Annahme, die Stimmgabeln hätten harmonische Obertöne, darunter die Oktave. Dieser Oberton bilde also mit der verstimmtten Oktavengabel Schwebungen des Einklangs. Solche Erklärung gibt Hr. Prof. Hermann.

Diese Lösung des Rätsels wäre freilich die einfachste; nur müssen wir uns dann Rechenschaft davon geben, wie die Oktave in der Stimmgabelschwingung zu stande kommt. Solche Erscheinung spräche doch offenbar allen bisher über die Bewegung freischwingender Stäbe bekannten Gesetzen Hohn!

Hr. Prof. Hermann gibt für die harmonischen Obertöne der Stimmgabeln keine Erklärung, sondern beruft sich nur darauf, daß solche vielfach beobachtet seien, zuletzt von Hrn. Prof. Stumpf.³⁾ Dieser hat an verschiedenen Stimmgabeln durch Schwebungen eine ganze Reihe von Obertönen nachgewiesen, vor allen die Oktave, sie fehlte bei keiner Gabel. Stumpf zitiert auch ausführlich die bisherige Literatur über Beobachtungen harmonischer Obertöne an Stimmgabeln und ähnlichen Tonquellen; er selbst aber entscheidet sich für keine der gegebenen Erklärungsweisen, sondern stellt nur durch seine Beobachtungen die Tatsache vom Vorhandensein der harmonischen Obertöne fest. Auf die vor Stumpf gemachten Beobachtungen und diesbezüglichen Erklärungsversuche der Stimmgabelobertöne werde ich später (p. 44) eingehen.

1) Lord Kelvin, Proc. Roy. Soc. Edinb. 9. p. 602. Taf. 5. 1878.

2) R. König, Wied. Ann. 14. p. 369 f. 1891; 57. p. 555. 1896.

3) C. Stumpf, Wied. Ann. 57. p. 660 f. 1896.

Es ist offenbar von der größten Wichtigkeit, für die von vielen beobachtete Tatsache des Auftretens der harmonischen Obertöne an Stimmgabeln, Klangstäben, Platten etc., deren höhere Eigenschwingungen sämtlich als unharmonisch zur Grundschwingung bekannt sind, eine rein auf Beobachtungen gegründete, alle Erscheinungen in sich fassende Erklärungsweise zu finden. Dies gilt nicht zum wenigsten auch für die Phasenfrage; denn *beim Mangel an deutlicher Einsicht in die Entstehung dieses harmonischen Obertones wird man denselben auch nicht mit voller Zuversicht zur Erklärung der Erscheinungen der verstimmten Stimmgabeloktave heranziehen können.*

Gleich hier sei das *Ergebnis* meiner hier folgenden Untersuchungen in Kürze zusammengestellt:

Das *Vorhandensein der Oktave im Klange einer einzelnen Stimmgabel* wird zunächst *bestätigt* und, wie wir glauben, zum ersten Mal eine einwandfreie und zugleich in das Einzelne der Erscheinungen gehende *Erklärung für das Auftreten dieser Oktave* gegeben.

Es zeigt sich, daß das Auftreten jener Oktave zwar unter die *v. Helmholtz'sche Theorie der Kombinationstöne* fällt, daß dasselbe jedoch nicht bedingt ist durch große Intensität des Grundtones — was bei den eigentlichen Kombinationstönen der Fall ist —, vielmehr durch die an der Grenze zwischen Stimmgabelzinke und Luft bestehende *Asymmetrie* in der Lagerung der Luft.

Deshalb, und weil es sich außerdem bei einer Stimmgabel überhaupt nicht um die Kombination der Wirkungen zweier Schallwellenzüge auf die Luftteilchen handelt, so wird für die behandelte Oktave und die anderen in gleicher Weise auch bei reiner Sinusschwingung der Stimmgabelzinken entstehenden harmonischen Obertöne der Name „*Asymmetrietöne*“ vorgeschlagen.

Diese, sowie die anderen schon vorhandenen Erklärungsweisen der Oktave bei Stimmgabeln werden an einer großen Zahl besonderer Versuche geprüft.

Eine weitere Reihe von Versuchen, die zeigt, daß, wie bei den Stimmgabeln auch bei anderen Tonquellen in gleicher Weise harmonische Obertöne in der Luft — *Asymmetrietöne* — entstehen, bildet den Schluß der Arbeit.

Beobachtung der Oktavenschwebung.

Ich wiederholte zunächst die Versuche, die in dieser Hinsicht von Helmholtz, König, Lord Kelvin und Hermann vorgenommen waren und zwar mit zwei Königschen Stimmgabeln neuester Konstruktion: $Ut_3 = c'$ (16 cm lang, 0,8 cm dick, 1,4 cm breit), $ut_4 = c''$ (10 cm lang, 0,6 cm dick, 1,4 cm breit).

Der freie Abstand der von der Stielkrümmung an parallel verlaufenden Zinken betrug bei beiden Gabeln 1,9 cm. Die Stimmgabeln erzeugten einen sehr lange andauernden Ton. Der Stiel hatte an seinem Ende Schraubengewinde, das durch eine Mutter von der Innenseite des Resonanzkastens gehalten wurde. Diese Einrichtung erwies sich namentlich in Hinsicht auf das nachher notwendige Aufhängen der Gabeln als sehr praktisch. Die Lissajoussche Gabel, die auf ihrer oberen Zinke das Objektiv des Vibrationsmikrokopes trug, war die niedere Oktave von Ut_3 , also gleich $Ut_3 (c)$; sie war 21 cm lang, 0,7 cm dick und 1,5 cm breit. Zunächst stellte ich die beiden Gabeln $c' c''$ auf ihre Resonanzkästen, und stimmte die tiefere von ihnen, die fortan „Grundtongabel“ genannt werden soll (während c'' „Oktavengabel“ heißen möge) mit der Lissajousschen Vergleichsgabel in die reine Oktave, sodaß die Oktavenfigur im Mikroskop sich nicht änderte. Dann wurde c'' um ein gewisses Maß verstimmt.

Die Erregung der Lissajousschen Stimmgabel geschah nicht auf elektrischen Wege, sondern wie die der beiden anderen Gabeln, mittels eines mit einem Tuch überzogenen Korkhammers.

Die Versuche hatten das schon bekannte Resultat. Die Schwebung trat am besten hervor, wenn die Oktavengabel schwächer angeschlagen wurde, als die Grundtongabel. Doch schien mir der Charakter der Klangveränderung, solange beide Gabeln auf ihren Resonanzkästen standen, nicht ganz klar zu Tage zu treten.

Ich hängte daher späterhin jede Gabel ohne Resonanzkasten in folgender Weise auf: Auf einem dünnen dreieckigen Holzbrettchen, von den Seitenlängen 11:11:8 cm, war ein starkes Stück festen Korkes aufgenagelt, sodaß das Brettchen hiermit in den Arm eines eisernen Statives eingeklemmt werden

konnte. Von den Ecken dieses Brettchens führten drei gleich lange Kautschukschläuche zu einem gleichen hinunter, durch das von unten her der Stiel der Stimmgabel geführt und von oben mittels der Schraubenmutter fest angezogen werden konnte.

Bei solcher Aufhängung gaben die Stimmgabeln gar keinen Schall, außer durch Luftleitung, ab. Nur in nächster Nähe konnte man ihr Tönen wahrnehmen. Ich stellte demnach die beiden Stative so auf, daß die Gabeln, ohne sich zu berühren, dicht nebeneinander und zwar mit den vier Zinken in einer Ebene hingen, und führte zwischen beide Gabeln ein kleines Glasröhrchen von 6 mm Durchmesser ein, von dem aus ich einen 1 m langen Schlauch zum Ohre leitete. In dieser Weise beobachtet, kam der Charakter der Klangveränderung viel deutlicher zu Gehör. Ich erkannte, daß die Veränderung darin bestand, daß in dem Takte, wie ich die Oktavengabel verstimmt hatte, jedesmal die *Oktave* des Klanges einmal *schwächer und stärker* wurde, daß der *Grundton* dagegen immer *seine anfängliche Stärke beibehielt*. Nur bei ungenügender Aufmerksamkeit konnte man durch Kontrastwirkung zu dem Glauben verleitet werden, daß auch der Grundton seine Intensität ändere.

Alle diese Versuche weichen von den bisher üblichen, namentlich denen Prof. Hermanns, nur insoweit ab, daß ich meistens die Oktavengabel, er jedoch die Grundtongabel um ein gewisses Maß verstimmte. Er erhielt also doppelt so viele Schwebungen der Oktavengabel mit der Grundtongabel, als wie diese mit der rein gestimmten Grundtongabel gab; ich dagegen bekam überall die gleiche Anzahl von Figurenwechseln und Schwebungen. Weil dies die Überlegungen wesentlich einfacher gestaltet, habe ich meine Methode späterhin auch beibehalten. Doch habe ich es nicht unterlassen, zunächst auch Versuche in der üblichen Art durchzuführen, und zwar mit demselben objektiven Versuchsergebnis wie Hr. Prof. Hermann.

Es muß nach all diesem als sehr wahrscheinlich gelten, daß die auftretende Klangveränderung beim Intervall der verstimmten Oktave von dem Schweben der Oktavengabel mit einer von der Grundtongabel mit erzeugten Oktave herrührt. Denn eine Klangveränderung, die auf Phasenwechsel beruht,

würde doch wohl am stärksten bei gleicher Amplitude beider Töne zu erwarten sein, während dies durchaus nicht der Fall ist. Hierzu kommt ferner, daß aus der Methode, die aufgehängten Gabeln mit einem Röhrchen zu beobachten, sich mit Sicherheit der Charakter der Klangveränderung als derart ergibt, daß nur die Oktave stärker oder schwächer wird, während der Grundton unverändert forttönt. Von einem Alternieren beider Töne ist nicht die Rede.

Die wichtige Frage ist nun also, das Auftreten der Oktave bei Stimmgabeln physikalisch, und zwar durch Experiment und Theorie, genau zu analysieren. Bevor ich diesem Problem direkt näher trat, stellte ich mir zunächst die *Frage, in welcher Phase die Oktave der Stimmgabel zu ihrem Grundton steht.*

Es hat sich mir gezeigt, daß die Lösung dieser scheinbar abliegenden Voruntersuchung gerade zur Lösung des Hauptproblems beiträgt.

Die Feststellung der Phase der Oktave ist mit Berücksichtigung folgender Überlegungen möglich:

1. Wenn sich *eine* Stimmgabel *A* schwingend vor der mit dem Vibrationsmikroskop versehenen Lissajouschen Gabel *L* befindet, so sieht man an den Figuren direkt die Phasen zwischen *A* und *L*.

2. Wenn sich gleichzeitig *zwei* Stimmgabeln *A* und *B* in der geschilderten Lage befinden, so läßt sich aus den zwei Figuren ein Rückschluß auf die Phase zwischen *A* und *B* machen, und zwar vereinfacht sich dieser Rückschluß wesentlich dann, wenn die eine Stimmgabel, etwa *A*, ein harmonisches Intervall mit *L* bildet und also ihre Figur stillsteht.

3. Es sei nun unter *A* die Grundtongabel (*c*), unter *B* die Oktavengabel (*c'*) verstanden. Dann ergibt sich die Phase der von der Grundtongabel miterregten Oktave zu deren Grundton in folgender Weise: Wenn beim gleichzeitigen Erklängen von Grundtongabel *A* und verstimmter Oktavengabel *B* eine Schwebung der Oktave auftritt — denn als solche hat sich die Klangveränderung herausgestellt —, so ist sicher die Oktavengabel *B* mit der von der Grundtongabel *A* erregten Oktave in dem Augenblick, wo die Oktave stark war, in gleicher, wo sie schwach war, in entgegengesetzter Phase gewesen.

Solche Momente müssen wir also akustisch und optisch fixieren, d. h. wir müssen die Phase der beiden Stimmgabeln *A* und *B* untereinander für den Augenblick feststellen, wo die gehörte Oktave in der Schwebung ihr Maximum hatte. Für solchen Augenblick gibt die Oktavengabel auch die Phase der Obertonoktave an.

Praktisch ist jene oben gestellte Versuchsbedingung, beide Gabeln gleichzeitig im Gesichtsfelde des Lissajousschen Mikroskopes zu beobachten, schwer durchführbar. Denn gerade bei diesem wichtigen Versuche muß man ganz sicher sein über den Weg, auf dem die Töne in das Ohr gelangen; daher muß jedes direkte Festklemmen der Gabel vermieden werden. Dabei könnte nämlich einerseits das Stativ zum Tonleiter werden, andererseits könnte es auch als Resonator auf die Periode der Stimmgabel variierend einwirken.

Ich hängte daher beide Stimmgabeln getrennt in der oben beschriebenen Weise an Kautschukschläuchen auf und brachte sie einander so nahe, wie es ohne Berührung der Gabeln und Brettchen angehen konnte; dann schob ich das Lissajoussche Mikroskop schnell von der einen zur anderen Gabel hinüber. Der Abstand der nebeneinander hängenden Gabeln betrug im Durchschnitt 3—4 cm. Vorher stimmte ich, wie schon oben, die Grundtongabel absolut rein mit der Lissajousschen, so daß sich die Figur während einer Minute nicht änderte.

Um eine möglichst große Garantie für die Richtigkeit dieser wichtigen Versuche zu haben, ist auch der Temperaturkoeffizient der Stimmgabeln berücksichtigt worden. Er wurde durch schon drei Stunden vorher konstant gehaltene Temperatur im Zimmer (20°) eliminiert. Auch gegen strahlende Wärme wurden die Gabeln, und zwar durch einen Schutzmantel von Nickelpapier, geschützt.

Ferner ist zu beachten, daß viele der Lissajousschen Figuren mehrdeutig sind. Eindeutige Resultate gaben also auch nur die eindeutigen Figuren, d. h. bei den hier in Betracht kommenden Intervallen der Oktave und Doppeloktave die Parallelbögen einerseits und die Σ artigen Figuren andererseits.

Endlich mußte volle Sicherheit darüber herrschen, zu wissen, auf welchem Wege die Töne in das Ohr gelangten.

Dies wurde dadurch erreicht, daß der von einer oder von zwei Glasröhrchen aufgenommene Ton der Gabeln durch einen sich mittels Gabelstücks in zwei teilenden Kautschukschlauch in die Ohren geleitet ward. Jedes Schlauchende wurde dann einem Ohre mit Siegelack genau eingepaßt und die Längen der Schläuche so gewählt, daß darin eine halbe Wellenlänge der verwendeten Töne vermieden wurde.

Die Zeit eines ganzen Versuches betrug nach dem Anschlagen der Gabeln ungefähr 20 Sek., oder nach Wunsch länger. Es erfordert allerdings erst einige Übung und Gewandtheit, die beiden aufgehängten Gabeln nach dem Anschlagen durch Berührung des Aufhängebrettchens gleich ganz in Ruhe zu bringen, und auch das Ohr muß sich erst an die genaue Beobachtung der recht kleinen Tonintensitäten gewöhnen.

Die Versuche wurden in vier wesentlich verschiedenen Anordnungen durchgeführt: Zwei mit einfachem Aufnahme-röhrchen der Töne, zwei mit doppeltem, von denen sich noch jede wieder durch die Stellung der Röhrenmündungen zu den Zinken unterschied. Doch kann ich auf die Einzelbeschreibung dieser Versuche, die sich in der Dissertation ausführlich finden, verzichten und zwar schon darum, weil, wenn sie auch allerdings für mich grundlegend, zwingend und unmittelbar beweisend waren, ich später angestellte Versuche schildern will, die dasselbe Resultat auf die allereinfachste Weise erkennen lassen.

Das Resultat dieser hunderte von Malen durchgeführten Versuche war folgendes:

An welcher Stelle vor den Zinken der Stimmgabel ich auch immer den Klang der Grundtongabel in das Glasröhrchen eintreten ließ, immer ergab sich als Phase des Druckes zwischen deren Grundton und Oktave die Phase Null, d. h. überall beginnt mit dem positiven Druck des Grundtones auch positiver Druck der Oktave. Dann muß die Oktave also auch zu derselben Zeit überall in derselben Phase sein. Dies bedeutet, es geht z. B. Verdichtung gleichzeitig nach allen Seiten aus. *Die Zinken müßten sich also, falls diese selbst die Oktavenbewegung transversal ausführten, im Oktaventakte zugleich nach innen und nach außen bewegen.* Dies ist ein Unding. Folglich

kann die Oktave kein aus der transversalen Schwingungsbewegung der Zinken sich ergebender Oberton der Stimmgabel sein.

Danach bleiben noch drei Möglichkeiten offen: Erstens könnte die Oktave das Resultat einer longitudinalen Schwingung der Zinken sein, oder zweitens das einer Volumenschwingung, d. h. beruhend auf Expansion und Kompression der Zinken. Diese beiden Schwingungsarten ergeben aber, wenn mechanisch auch vielleicht zulässig, doch kein so einfach harmonisches Verhältnis zur Transversalschwingung, wie das der Oktave, sondern wären unharmonisch.

Als dritte Möglichkeit bleibt die, daß die Oktave erst in der Luft, durch deren Schwingung, erzeugt wird. —

Bevor ich auf die Erklärung der Oktave weiter eingehe, seien hier zunächst noch die Versuche angeführt, die die Richtigkeit der gewonnenen Resultate auf die allereinfachste Weise dartun.

Wenn nämlich die Oktave bei Stimmgabeln auftritt, und zwar überall in gleicher Phase, so muß sich dies auch in einfacherer Weise, wie bei der Oktavenschwebung, durch direkte Versuche zu erkennen geben.

Direkte Beobachtung der Oktave bei Stimmgabeln.

I. Beobachtungen an nur einer Stimmgabel.

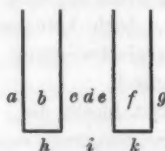
Zur Beobachtung der Stimmgabeln wandte ich auch hier mit großem Vorteil die, wie ich nachträglich in der Literatur gefunden habe, schon von Kiessling¹⁾ und Stefan²⁾ gebrauchte Methode an, nämlich die Methode, die Zinken der Stimmgabeln direkt mit einem Röhrchen zu behören, von dem man einen oder zwei gleich lange Kautschukschläuche in das Ohr leitet. Ein Doppelröhrchen aber ist, soweit ich weiß, noch nicht zu diesem Zwecke verwendet worden. Dagegen hat gerade diese Modifikation der Versuche mich zur Auffindung von manchem Neuen geleitet. Bei den hier folgenden Versuchen sind zur Aufnahme der Töne zwei einfache Röhrchen mit 4 mm innerem Durchmesser benutzt worden, von denen eines in eine 2 mm

1) K. Kiessling, Pogg. Ann. 130. p. 177. 1867.

2) M. J. Stefan, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, mathem. Klasse 61. 2. Abt. p. 491. 1870.

dünne Spitze ausgezogen war. Ferner wurde ein Doppelröhrchen mit parallelen Gabelenden verwandt und diese, wenn erforderlich, durch zwei Ansatzstücke mittels Kautschukzwischenätzen verlängert.

Um die gefundenen Resultate besser formulieren zu können, diene folgende schematische Zeichnung:



Die beigesetzten Buchstaben deuten die Stellungen der Röhrenmündungen an. Die ersten Beobachtungen führte ich an der schon bei der Oktavenschwebung benutzten Stimmgabel Ut_3 (c') aus.

a) Versuche mit einfachem Röhrchen.

Ich hängte die zu prüfende Stimmgabel in der oben beschriebenen Weise in dem Brettchen mit Kautschukschläuchen auf, schlug sie mit dem Korkhammer an und näherte den Zinken bis auf 3—4 mm zunächst das einfache Glasröhrchen, von dem der Schall in das Ohr geleitet ward. Es ist schon vornherein zu erwarten, daß man so die Oktave nur da wird hören können, wo der Grundton nicht vorhanden ist. Also ergaben sich die Punkte: b , f , h , k .

Von b und f konnte ich mit der Röhrenmündung noch eine ganze Strecke an den Zinken der über Kopf hängenden Gabel hinaufgehen; immer noch war dort die Oktave deutlich zu hören. Mit überraschender Deutlichkeit ist die Oktave bei h und k , direkt unter den Zinken, zu hören. Geht man mit dem Röhrchen an den bezeichneten Stellen etwas weiter von den Zinken ab, so erlischt die Oktave sehr schnell. Ferner ist mit dem einfachen Röhrchen noch ein Klangunterschied zwischen den Stellungen a und d zu vernehmen. Da bei d der Grundton in doppelter Stärke wie in a wirkt, die Oktave aber wegen des größeren Abstandes nur wenig vernehmbar ist, so hört man in a die Oktave deutlich aus dem Klange

heraus, während bei d vergleichsweise nichts von ihr zu hören ist.

b) Versuche mit Doppelröhrchen.

Hier benutzte ich das Doppelröhrchen mit parallelen Gabelenden. Die Oktave war bei diesen Versuchen deutlich zu hören, wenn sich die Rohrenden befanden in

$a-c$, $a-e$, $e-g$, $c-g$; $b-f$, $h-k$, $b-k$, $h-f$.

Dagegen trat der Grundton stark hervor in den Stellungen: $c-e$, $a-g$. Aus diesen Versuchen geht klar hervor, daß an all den Stellen, wo sich der Grundton in entgegengesetzter Phase befindet, die Oktave in gleicher Phase nachbleibt. Nun ließe sich vielleicht einwenden, daß die Oktave nur an den Außenseiten der Zinken erregt würde. Auch dann könnte sie in den Stellungen $a-c$, $a-e$, sowie $e-g$, $c-g$ auftreten, da sich dort der Grundton vernichtet; sie käme dann eben nur von a und andererseits von g her, und die Behauptung der gleichen Phase ließe sich hierdurch nicht beweisen. Aber gegen das Nichtvorhandensein der Oktave an den Innenseiten der Zinken spricht der Umstand, daß man mit dem Doppelrohr an den bezüglichen Stellen die Oktave überall stärker hört, als mit dem Einzelrohr an den Interferenzstellen des Grundtones. Zweitens spricht für die Behauptung der Gleichheit der Phase der Versuch $h-k$, $b-f$, sowie $b-k$, $h-f$. Befinden sich die Enden des Doppelrohres in diesen Stellungen, so ist die Oktave nicht etwa schwächer, als in den Einzelstellungen, oder gar erloschen, sondern sie tritt verstärkt auf. Also befindet sie sich dort in gleicher Phase.

II. Beobachtungen an zwei Stimmgabeln von annähernd gleicher Höhe.

Hierzu bediente ich mich zweier neuer Königscher Stimmgabeln von der Höhe R_{e_3} (d). Sie hatten beide genau dieselben Dimensionen, waren 13 cm lang, 0,6 cm dick, 1,4 cm breit. Der freie Abstand der parallelen Zinken betrug ebenso wie bei den oben beschriebenen Gabeln 1,9 cm. Auch hier hängte ich die eine Stimmgabel, um nicht durch einen immer tönenden starken Grundton behindert zu sein, an den Kautschukschläuchen über Kopf auf und näherte ihr die

andere, während ich sie mit dem am Stiele angebrachten Holzstückchen aufrecht in der Hand hielt. Dadurch war jede äußere Resonanz der Gabeln verhindert. Die Schwebungsdauer betrug bei diesen Versuchen etwa 4 Sek. Mögen die Zinken der einen Stimmgabel durch a und b , die der anderen durch a_1 und b_1 bezeichnet werden, so brachte ich beide Gabeln anfangs zueinander in die Stellung:

$$a \quad b \quad a_1 \quad b_1.$$

Den Abstand $b \ a_1$ machte ich ungefähr gleich 5 mm. Zwischen b und a_1 führte ich die Mündung des in eine Spitze auslaufenden einfachen Glasröhrchens ein und klemmte es an einem Nebenarm des Aufhängestatives der Stimmgabel in der erforderlichen Stellung fest. Wenn beide Stimmgabeln mit dem Hammer angeschlagen waren, hörte man im Takte der hervorgebrachten Verstimmung durch den Schlauch den Grundton der Gabeln abwechselnd anwachsen und verschwinden. Im Augenblick seines Verschwindens aber trat die Oktave sehr deutlich hervor. Für meine Behauptung der gleichen Phase der Oktave beweist dieser Versuch nichts, da ich zwei gleiche (äußere) Kanten der Zinken einander genähert habe; diese enthalten natürlich die Oktave in gleicher Phase zum Grundton. Auch wenn die Oktave aus der Eigenbewegung der Zinken hervorginge und also innen und außen in entgegengesetzter Phase zum Grundton stände, würde die hier beobachtete Erscheinung auftreten. Dieser Versuch beweist nur abermals die Existenz der Oktave.

Wesentlich anders werden die Verhältnisse, wenn ich folgende Stellung der beiden Stimmgabeln wähle:

$$a \quad a_1, \quad b \quad b_1.$$

Ich will gleich das hier erhaltene Resultat voranstellen: Sowohl zwischen a und a_1 , wie zwischen b und b_1 , wie auch zwischen a_1 und b tritt während der Auslöschung des Grundtones die Oktave hervor. Die erstgenannten beiden Fälle sind gleichartig. Jedesmal wirken eine Außenseite und eine Innenseite der Stimmgabelzinken zusammen. Der zuletzt genannte Versuch, wo das Röhrchen sich zwischen a_1 und b befindet, ist dem in der vorhin geschilderten Nebeneinander-

stellung der Stimmgabeln in gewisser Weise analog. Hier sind zwei Innenseiten der Zinken einander zugekehrt. Wenn also dann die Oktave bei Auslöschung des Grundtones auftritt, so ist das ein schlagender Beweis dafür, daß die Oktave auch an der Innenseite der Zinken erregt wird. Für die Phase aber sagt dieser Fall ebenso wenig etwas aus wie jener der Nebeneinanderstellung der Gabeln.

Mit Benutzung des Resultates von $a_1 - b$ können wir jedoch weiter schließen: Da zwischen aa_1 und zwischen bb_1 auch die Oktave bei Auslöschung des Grundtones auftritt, so muß sie an der Außen- und Innenseite der Zinken in gleicher Phase zum Grundton stehen. Gerade dies war zu beweisen.

Kurz sei hier darauf hingewiesen, daß ich bei der oben angeführten einfachen Nebeneinanderstellung der Gabeln noch eine an sich wertvolle und interessante Beobachtung habe machen können. Man kann bei diesem Versuch mit der Dauer einer Schwebung viel weiter gehen, als anfangs zu erwarten. Wurden die Zinken einander bis auf etwa 5 mm nahe gebracht, so habe ich noch Schwebungen gut feststellen können, die eine Dauer von je 80—90 Sek. hatten. Ja, ich habe diese Grenze sogar noch auf das Doppelte erweitert, indem ich die in der Hand gehaltene Gabel um 90° drehte, nachdem ein Erlöschen des Grundtones beobachtet worden war. Dadurch tritt dies nämlich schon nach der halben Schwebungszeit wieder ein. Also konnten so *allein durch das Ohr Schwebungen von der Dauer von je 160—180 Sek. beobachtet* werden.

Die zum Beweis der Oktavenphase bei Stimmgabeln angeführten Versuche werden genügen, um das Resultat sicher zu stellen. Es ist jetzt nötig, zu einer theoretischen Begründung der durch diese Versuche gewonnenen Tatsachen zu gelangen.

Erklärung der Oktave.

Daß die beobachtete Oktave nicht als Oberton der Stimmgabel im gewöhnlichen Sinne gefaßt werden darf, habe ich gezeigt.

Der erste, der überhaupt die Oktave bei Stimmgabeln beobachtet hat, ist, soweit ich die Literatur hierüber rück-

wärts verfolgen konnte, 1839 Roeber¹⁾ gewesen. Er unterscheidet die beobachtete Oktave sehr wohl von den vorher behandelten Klirrtönen und erkennt, daß sie sich ebenso wenig aus den bekannten Schwingungsgesetzen der Stäbe erklären lasse. Demnach läßt er die Frage nach ihrer Entstehung offen. Fernerhin machte A. Seebeck²⁾ Beobachtungen an Glocken und Stimmgabeln, aus denen hervorgeht, daß dabei harmonische Obertöne auftraten. Dann hat auch H. v. Helmholtz³⁾ bei Gelegenheit seiner Arbeiten über Kombinations-töne die Oktave bei Stimmgabeln gefunden. Auf seine Erklärungsweise komme ich gleich zu sprechen. Im Jahre 1866 fand Quincke⁴⁾ durch seine Untersuchungen mit Interferenzröhren die Oktave bei allen daraufhin geprüften Stimmgabeln; eine Erklärungsweise dafür gab er nicht. Eine Erklärung, die ziemlich isoliert dasteht, hat 1870 M. J. Stefan⁵⁾ für die Oktave gegeben. Er sagt, daß bei Stimmgabeln, Klangstäben, Glocken etc. Oktaven an den Interferenzstellen des Grundtones aufträten, die durch periodische Druckschwankungen, bei stärkeren Exkursionen der Luft, in der Mittelebene entstanden. Solange man nur mit einem einfachen Röhrchen die Oktave beobachtet, wie Stefan es tat, muß man freilich meinen, daß sie nur in der Mittelebene auftritt, und der Stefansche Erklärungsversuch scheint berechtigt; beobachtet man jedoch mit einem Doppelrohr, so findet sich, daß die Oktave nicht nur in der Mittelebene, sondern an allen Seiten der Stimmgabel auftritt, was aber seiner Erklärung widerspricht. Sodann gibt Stefan doch auch nur den Grund für das Entstehen der Oktave an, während auch noch andere, höhere harmonische Obertöne an Stimmgabeln etc. beobachtet worden sind. Daher muß man die Stefansche Erklärungsweise zum wenigsten als unzureichend bezeichnen.

Ich habe als Ausgangspunkt zu meiner Erklärung die schon oben zitierte *v. Helmholtzsche Untersuchung über Kom-*

1) Roeber, Doves Repertorium der Physik 3. p. 55. 1830.

2) A. Seebeck, Doves Repertorium der Physik 8. p. 69. 1849.

3) H. v. Helmholtz, Pogg. Ann. 99. p. 506 f. 1856.

4) G. Quincke, Pogg. Ann. 128. p. 177 f. 1866.

5) M. J. Stefan, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, math.-naturw. Klasse 61. 2. Abt. p. 491. 1870.

binationstöne gebraucht. Darin habe ich (p. 506) eine Bemerkung gefunden, aus der hervorgeht, daß er für die an Stimmgabeln auftretenden harmonischen Obertöne eine der hier folgenden ähnliche Erklärung schon als möglichen in das Auge gefaßt hat. Er sagt in Bezug auf diesen Gegenstand: „Ich glaube, daß der Grund dieser Erscheinungen darin zu suchen ist, daß die Schwingungen der betreffenden elastischen Körper bei diesen Versuchen die Grenze überschreiten, innerhalb deren die elastischen Kräfte den Elongationen proportional sind. Daß dadurch harmonische Obertöne entstehen müssen, läßt sich theoretisch durch eine ähnliche mathematische Entwicklung, wie wir sie später für die Theorie der Kombinationstöne geben werden, zeigen.“

Dies spricht Helmholtz im Jahre 1856 aus; dennoch benutzt er diese Erklärung nicht zur Begründung der Oktavenschwebung. Überhaupt spricht er in den drei ersten Auflagen der „Tonempfindungen“ von den Stimmgabeln immer als von Tonquellen mit nur unharmonischen Obertönen, ohne die dabei auftretende Oktave etc zu nennen.

Ich will im folgenden zeigen, daß man auf dem von Helmholtz angedeuteten Wege zu einer vollgültigen Erklärung aller vorliegenden Erscheinungen kommt. Im besonderen werde ich auch beweisen, daß die Phase der Oktave in der mathematischen Entwicklung mit Berücksichtigung der jeweiligen physikalischen Verhältnisse dieselbe ist, wie die von mir an den Stimmgabeln beobachtete. Helmholtz aber legt, nach jener Bemerkung zu urteilen, bei der Entstehung der harmonischen Obertöne das *Hauptgewicht auf die starken Elongationen* des Punktes. Es fragt sich nur, wo die Grenze zwischen starken und schwachen Elongationen zu setzen ist. Ich habe die Oktave sowohl an einer Stimmgabel direkt, als auch besonders mit zweien durch die bekannte Oktavenschwebung noch feststellen können, wenn die Gabeln nur sehr leise klangen; nur muß die höhere im Verhältnis zur tieferen immer noch geringer in Schwingung versetzt werden, dann hört ein aufmerksames Ohr ebenso charakteristisch hier die Schwebungen mit kleinen Tonintensitäten, als vorher mit großen. Meine Erklärung hierfür werde ich gleich geben.

Wir können zunächst die mathematische Entwicklung

zu (nach rechts). Dann wird offenbar der positiven Bewegung des Massenpunktes eine größere zurücktreibende Kraft entgegengesetzt, als der negativen. Denn bei positiver Bewegungsrichtung bieten die zwischen dem betrachteten Massenpunkte und der Zinke befindlichen Nachbarpunkte einen Widerstand für die Bewegung, während sie bei der negativen alle leicht ausweichen. Daher muß hier gewählt werden:

$$b > 0,$$

denn dann wird

$$k_{(+x)} = a x + b x^2,$$

$$k_{(-x)} = -a x + b x^2,$$

folglich:

$$|k_{(+x)}| > |k_{(-x)}|.$$

Demnach läßt sich auch die Phase der Oktave zum Grundton an der Außenseite der Zinke berechnen. Hier hat man für x_2 den Wert:

$$x_2 = -\frac{b u^2}{2 a} - \frac{b u^2}{2 (4 m p^2 - a)} \cos (2 p t)$$

und demgegenüber:

$$x_1 = u \sin . (p t).$$

Da außer b alle anderen Teile des Koeffizienten als positive Größen betrachtet werden dürfen, so bleibt bei $b > 0$ das obige $-\cos (p t)$ bestehen.

Jetzt legen wir dem $p t$ bestimmte Werte bei:

Ist $p t = 0$, so ist $\sin (p t) = 0$, $-\cos (2 p t) = -1$.

Ist $p t = \frac{\pi}{2}$, so ist $\sin (p t) = 1$, $-\cos (2 p t) = +1$ etc.

Also finden wir als Phase der Bewegung: Die Oktave eilt dem Grundton um $\frac{1}{4}$ ihrer Wellenlänge voraus (Fig. 1).

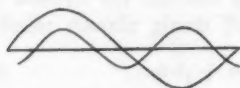


Fig. 1.



Fig. 2.

Soll aus der Bewegungskurve Fig. 1 die Kurve des in m_1 wirksamen Druckes gefunden werden, so hat man zunächst

beide Bestandteile der Kurve umzukehren, da beide positiven Bewegungsrichtungen negative Drucke in m_1 erzeugen (Fig. 2). Daraus ergibt sich die Druckkurve Fig. 3.

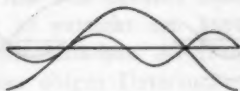
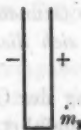


Fig. 3.

Also wird an der Außenseite der Stimmgabelzinken eine Oktave erzeugt, deren Druckkurve zu der des Grundtones in Phase Null steht.

Jetzt denke ich mir einen Massenpunkt m_2 der Luft an der Innenseite der Zinken, behalte aber die frühere Bewegungsrichtung (nach rechts) als positiv bei:



Hier findet in Bezug auf die Größe der zurücktreibenden Kraft k gerade das Gegenteil von vorhin statt: Jetzt wird der positiven Bewegung des Massenpunktes m_2 nur eine kleine Kraft entgegengesetzt, dagegen der negativen eine weit größere infolge der Zinkennähe. Also ist in diesem Fall zu wählen:

$$b < 0,$$

sodaß

$$k_{(+x)} = ax - bx^2,$$

$$k_{(-x)} = -ax - bx^2,$$

folglich:

$$|k_{(+x)}| < |k_{(-x)}|.$$

Daher erhält jetzt x_2 positive Vorzeichen:

$$x_2 = \frac{bu^2}{2a} + \frac{bu^3}{2(4mp^2 - a)} \cos 2pt.$$

Also muß die Phase zwischen $\sin(pt)$ und $+\cos(2pt)$ festgestellt werden.

Als Resultat ergibt sich durch eine ähnliche Überlegung wie oben, daß die Oktave dem Grundton um $\frac{3}{4}$ ihrer Wellenlänge vorausseilt, also die Bewegungskurve Fig. 4.

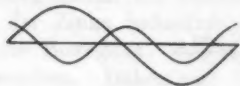


Fig. 4.

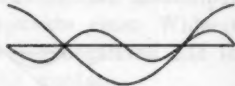


Fig. 5.

Bei diesem Falle erzeugen beide positiven Bewegungsrichtungen zugleich positive Drucke in m_2 ; also gewinnt man direkt die Druckkurve der Fig. 5.

Die Phasenverhältnisse in den Druckkurven der Figg. 5 und 3 sind aber die gleichen, da beide Kurven als fortlaufend gedacht werden müssen. Folglich wird auch an der Innenseite der Stimmgabelzinken in der Luft eine Oktavenbewegung erzeugt, deren Druckkurve zu der des Grundtones der Stimmgabel in Phase Null steht. Mithin befindet sich diese Oktave an allen Seiten der Zinken in derselben Phase.

Was nun die Erklärung der Oktave bei Stimmgabeln angeht, so habe ich schon angeführt, daß *Helmholtz stets das ganze Gewicht auf die Größe der Elongationen legt*. Er sagt freilich in der Abhandlung über Kombinationstöne, daß in der Kraftgleichung $k = ax + bx^2$ implicite die Bedingung liege, daß der Massenpunkt unsymmetrisch befestigt sein müsse. Er wendet dies jedoch nur auf das unsymmetrisch gebaute Trommelfell an, um zu beweisen, daß den Kombinationstönen wirkliche Schwingungen des Trommelfelles und der Gehörknöchelchen entsprächen, diese also nicht nur subjektiv in der Empfindungsweise des Hörnerven vorhanden seien.

Aus meiner Entwicklung geht aber, denke ich, vor allem hervor, daß, wenigstens in unserem Falle, auf die Asymmetrie in der Lage des schwingenden Punktes das Hauptgewicht gelegt werden muß, in zweiter Linie erst auf große Elongationen. Ich möchte daher für die von mir beobachteten Töne auch nicht den Namen Kombinationstöne wählen, da es sich einmal hierbei überhaupt nicht um die Kombination von Wellen handelt, und dann auch die Größe der Elongationen hier keine Rolle spielt, sondern habe dafür den Namen *Asymmetrietöne* gewählt.

Der Unterschied zwischen Kombinationstönen und Asymmetrietönen ist also der:

Ist α groß, so entsteht ein **Kombinationston** mitten in der Luft, wo zwei sehr intensive Töne zusammentreffen.

Ist b groß, so entsteht ein **Asymmetrieton** nur an Übergangsstellen (Grenzflächen) der Tonquellen selber.

Ich habe meine obigen Untersuchungen und die theoretische Entwicklung nur auf die *Asymmetrieoktave* erstreckt. Berücksichtigt man die dritte aufgestellte Differentialgleichung (c), so ergibt sich durch deren Integration die Asymmetrieduodecime etc. Ich glaube daher in meine Erklärung auch die sonst an Stimmgabeln beobachteten höheren harmonischen Obertöne einbegreifen zu dürfen. Es ließe sich auf dem von mir eingeschlagenen Wege aus den höheren Gliedern x_3, x_4 etc. auch die Phase der höheren harmonischen Asymmetrietöne feststellen und dadurch ein Fingerzeig für ihre genauere Beobachtung gewinnen.

Die hier für die Stimmgabeloktave gegebene Erklärung als Asymmetrieton ist, wie man sieht, so allgemein, daß solche Oktave und weiterhin auch die höheren harmonischen Obertöne nicht auf den Schwingungsvorgang bei Stimmgabeln allein beschränkt bleiben darf; vielmehr müssen diese an den Grenzflächen auch noch anderer Tonquellen auftreten, nämlich überall da, wo die Luftteilchen unsymmetrisch hin- und herbewegt werden.

Auch darüber habe ich ausgedehnte Versuche angestellt, allerdings wieder mit Beschränkung auf die Asymmetrieoktave. Diese Versuche sind in der Dissertation ausführlich dargestellt, sollen hier jedoch nur im großen und ganzen behandelt werden. Als Kriterium der Existenz der Asymmetrieoktave, sozusagen als ihre Identitätsreaktion, diente mir immer die Beobachtung, daß diese Oktave überall da, wo sich die Eigentöne der Tonquelle in entgegengesetzter Phase befinden, selbst in gleicher Phase hervortritt.

Zunächst wurde an transversal schwingenden, in ihren Knotenlinien aufgehängten Metallstäben beobachtet. Sowohl allein als auch in der Erscheinung der Oktavenschwebung, die der bei Stimmgabeln ganz analog ist, war die Asymmetrieoktave zu beobachten.

Sodann wurden kreisförmige, transversal schwingende Metallplatten untersucht. Auch hier ergab sich, und zwar nicht weniger für die Oberschwingung, als für die Grundschwingung der Platten, die Oktave, die immer in gleicher Phase resultierte, wenn man sich an irgend einer Stelle der Platten von unten und oben zugleich mit einem Doppelröhrchen näherte.

Schließlich haben auch einige Metall- und Darmsaiten die Erscheinung der Asymmetrieoktave gegeben, aber nicht ganz so deutlich wie die anderen Tonquellen. Denn einmal ist hier die Asymmetrie der schwingenden Luftteilchen nicht so bedeutend wie etwa bei den Stimmgabeln, und dann ist es auch schwer, eine Saite so in Schwingung zu versetzen, daß sie nicht schon an sich durch ihre Schwingungsform die Oktave miterzeugt.

Somit ist gezeigt worden, daß die betreffs der Oktave bei Stimmgabeln gewonnenen Resultate ganz allgemeine Bedeutung und Gültigkeit haben.

Durch die vorstehenden Untersuchungen bin ich also zu dem Ergebnis gekommen, daß die Stimmgabeln in der That harmonische Obertöne haben, wenn man sie so nennen will, nämlich die in ihrer Zinkennähe auftretenden Asymmetrietöne. Wenn demnach zwei Stimmgabeln, die angenähert eine Oktave miteinander bilden, eine schwebungsartige Klangveränderung hören lassen, so ist eine zureichende Erklärung hierfür die, daß die Oktavengabel mit der von der Grundtongabel in der Luft erzeugten Asymmetrieoktave Schwebungen des Einklangs bildet.

In Hinsicht des Resultates der früher mitgeteilten Untersuchung ist demnach zu bemerken, daß auch hier keine Ausnahme des Phasengesetzes vorliegt.

Es geht aus der angegebenen Entstehungsweise der Oktave auch hervor, daß es zur Erzeugung reiner Töne, d. h. reiner Sinusschwingungen der Luft, durchaus nicht genügt, eine Tonquelle mit reinen Sinusschwingungen zu haben; denn jene Asymmetrieverhältnisse treten bei allen bekannten Tonquellen dort auf, wo die Abgabe der Schwingung von der Quelle an die Luft stattfinden soll, also werden dort auch überall Asymmetrietöne zu erwarten sein. Somit darf hier die Behauptung

aufgestellt werden, daß das Problem, reine Töne darzustellen, überhaupt noch nicht gelöst ist.

Zum Schlusse möge es mir gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. P. Lenard, für die stets bereitwillige Anregung und Hülfe, die er mir während meiner Untersuchungen hat zu teil werden lassen, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 3. Februar 1903.)

V. Oberflächenspannung und Zellenbildung bei Leimtannatlösungen; von G. Quincke.¹⁾

§ 97. *Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze von Wasser, wässrigen Lösungen von β -Leim und Leimtannat.* Nach M. Traube²⁾ löst sich β -Leim (vgl. oben § 86) in konzentrierter Gerbsäure reichlich schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch weit mehr in der Wärme. Die Lösung, mit Wasser verdünnt, trübt sich stark unter Ausscheidung von gerbsaurem Leim, da die Löslichkeit des Leimes in Gerbsäure mit der Verdünnung rasch abnimmt.

Umgekehrt löst sich die Gerbsäure in konzentriertem β -Leim um so weniger, je verdünnter der letztere ist. Wasser löst den gut gewaschenen gerbsauren β -Leim kaum spurweis.

Mischt man verdünnte Lösungen von Leim und Gerbsäure, so erhält man einen unlöslichen Niederschlag von Leimtannat, der nach H. Davy und Mulder³⁾ auf 100 Teile Leim 135 oder 85,2 Teile Gerbsäure enthält, je nachdem die Gerbsäurelösung oder die Leimlösung in großem Überschuß verwandt wird. Die erste Verbindung soll aus 1 At. Leim und 1 At. Gerbsäure, die zweite aus 3 At. Leim und 2 At. Gerbsäure bestehen.

Diese Niederschläge werde ich als *saures* oder *basisches Leimtannat* bezeichnen, ohne damit über die chemische Konstitution dieser Substanzen eine bestimmte Meinung auszusprechen, da es schon fraglich ist, ob sie überhaupt eine bestimmte chemische Zusammensetzung haben.

1) G. Quincke, Fortsetzung von Ann. d. Phys. 7. p. 57—96, 681—682, 701—744. 1902; 9. p. 1—43, 793—836, 969—1045. 1902; 10. p. 478—521, 678—703. 1908.

2) M. Traube, Reichert und du Bois-Reymonds Arch. 1867. p. 97; Moritz Traube, Gesammelte Abhandlungen p. 213. 8°. Berlin 1899.

3) G. J. Mulder, Erdm. Journ. 17. p. 337. 1839.

Konzentrierte Lösungen von gerbsaurem Leim scheinen bei starker Verdünnung mit Wasser durch Hydrolyse in unlöslichen sauren gerbsauren Leim und Leimlösung gespalten zu werden, ähnlich wie konzentrierte Lösungen von neutralen ölsauren Alkalien bei Zusatz von Wasser in unlösliches saures Alkali und freies Alkali zerfallen.¹⁾

Ich werde zeigen, daß diese Niederschläge von Leimtannat zuerst flüssig sind, wie alle Niederschläge (vgl. § 23) und erst nach einiger Zeit fest werden. Solange der Niederschlag flüssig ist, herrscht eine Oberflächenspannung an seiner Grenzfläche mit der ihn umgebenden wässerigen Lösung von Leim oder Gerbsäure, und soll er in diesem Zustande der Kürze wegen „*ölartiges Leimtannat*“ heißen.

Wird nach Löwig²⁾ zu einer Lösung von Leim eine Auflösung von Gerbsäure gesetzt, so entsteht sogleich ein Niederschlag, welcher sich zu einer zähen Masse vereinigt. Dieselbe ist in feuchtem Zustande weich und elastisch; getrocknet weiß oder grau, undurchsichtig, in Wasser unlöslich, und geht in Fäulnis über.

M. Traube³⁾ digerierte 3 g Gelatine in der Wärme unter Ersatz des verdampften Wassers mit 0,7 g Gerbsäure und 10 g Wasser und erhielt nach dem Erkalten unter Abscheidung eines zusammenhängenden Gerinnsels eine etwas trübe Lösung, die selbst bei starker Konzentration nicht koagulierende basisch gerbsaure Leimverbindung enthielt. Durch Wasser wurde sie milchig trübe unter Abscheidung von gerbsaurem Leim. In Gerbsäure gebracht bildete sie mit Leichtigkeit Zellen (vgl. unten §§ 100, 101), deren Inhalt aber bei endosmotischer Wasseraufnahme trübe wird durch die oben erwähnte Abscheidung von gerbsaurem Leim.

Eine wässerige Lösung von β -Leim, in welcher Gerbsäure oder reines Tannin (vgl. oben § 92) aufgelöst ist, werde ich kurz als eine Lösung von β -Leimtannat bezeichnen.

Die „zähe Masse“ von Löwig und das „zusammenhängende Gerinnsel“ von Traube ist eine ölartige, sehr klebrige β -Leim-

1) W. Heintz, Zoochemie p. 439. 1853; vgl. G. Quincke, Wied. Ann. 53. p. 593. 1894.

2) C. Löwig, Organische Chemie 1. p. 709. 1846.

3) M. Traube, Gesammelte Abhandlungen p. 220. Berlin 1899.

tannatlösung, welche bei der Bildung der künstlichen Zellen von Traube (vgl. unten § 100) eine wesentliche Rolle spielt. Eine wässrige Lösung von β -Leim löst um so mehr Gerbsäure zu einer klaren Flüssigkeit auf, je konzentrierter und heißer die Leimlösung ist. Eine reine β -Leimlösung von solchem Leimgehalt, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur gelatiniert, kann durch Zusatz von Gerbsäure in eine Flüssigkeit verwandelt werden.

Die folgende Tabelle gibt für eine Reihe Leimtannatlösungen die Zusammensetzung und das spezifische Gewicht bei mittlerer Temperatur, etwa 20°; für einige Lösungen auch den Brechungsindex n_D für Natriumlicht und die Oberflächenspannung α_{11} gegen Wasser.

Klare Lösungen von β -Leimtannat.

Nr.	β -Leim	Gerbsäure	Wasser	Brechungsindex n_D	Spez. Gewicht	Oberflächenspannung an der Grenze mit Wasser. α_{11}
-----	---------------	-----------	--------	----------------------	---------------	---

Leimtannatlösung A mit käuflicher Gerbsäure und β -Leim.

1	100 g	3,77 g	375,6 g	—	1,089	—
2	100	4,08	127	—	1,125	—
3	100	4,08	73	—	1,200	0,287...0,141 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$
4	100	26,98	51,6	1,467	1,217	0,245...0,126 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$

Leimtannatlösung B mit reiner käuflicher Gerbsäure und β -Leim.

5	100 g	10 g	80,71 g	—	1,207	0,066
6	100	20,65	66,72	—	1,232	—
7	100	19,97	90,72	—	1,223	—
8	100	27	96,8	—	—	—

Leimtannatlösung C mit reinem Tannin (Curtius) und anderem β -Leim.

9	100 g	5 g	72,16 g	undurchsichtig	1,2128	—
10	100	10	94,04	1,423	1,1868	—
11	100	20	96,40	1,409	1,1763	—
12	100	30	79,80	1,460	1,2148	—

Trockene Gerbsäure wurde mit einem Glasstabe in die Leimlösung eingebracht, welche in einem Probierrohr auf 100° erhitzt war. Wurde dieser Leimtannatlösung, Nr. 1 der Tabelle, die doppelte Menge Gerbsäure zugesetzt, so war bei 100° die

Lösung noch klar, nach dem Abkühlen trübe von kugligen Leimtropfen.

Beim Erwärmen wird eine Leimtannatlösung weniger klebrig. Ölartiges Leimtannat, an der Luft eingetrocknet und hart geworden, sieht aus wie brauner Schellack, wird aber durch Reiben mit Tuch nicht wie Schellack negativ, sondern positiv elektrisch. Mit Katzenfell gerieben, wurden beide negativ elektrisch.

Konzentrierte Lösungen von Leimtannat in Wasser, wie Nr. 4, bilden eine öltartige, sehr zähe Flüssigkeit, die Fäden zieht, und um so klebriger und dunkelbrauner ist, je weniger Wasser sie enthält.

Leimtannatlösung Nr. 2 gab noch keine Fäden, gelatinierte bei Wasserverlust, trocknete auf einem Uhrglas zu einer helleren braunen Masse ein, die unter dem Polarisationsmikroskop bei starker Vergrößerung am Rande zahlreiche kleine, auf Kugelflächen oder Schaumwänden verteilte Kristalle zeigte und sich in Wasser ohne Tropfenbildung auflöste.

Die Leimtannatlösung Nr. 4 ließ nur in dünnen Schichten die orangen und gelben Strahlen des Spektrums durch. Eine dünne Schicht zwischen Flintglasprismen untersucht, gab mit totaler Reflexion den Brechungsexponenten 1,4671 für Natronlicht.

Unter Wasser hält sich eine öltartige Lösung von Leimtannat (Nr. 3 oder 4) tage- und monatelang scheinbar ungeändert. Das darüberstehende Wasser erscheint sehr schwach gelblich gefärbt und schmeckte kaum merklich nach Gerbsäure.

Um die Oberflächenspannung an der Grenze von öltartigem Leimtannat Nr. 4 und Wasser zu bestimmen, wurde mit einem Kathetometermikroskop der vertikale Abstand von Kuppe und Bauch eines flachen Tropfens gemessen in einem mit Wasser gefüllten Würfeltrog aus zusammengeschmolzenen Spiegelglasplatten, dessen Boden mit Quecksilber bedeckt war. Die öltartige Flüssigkeit floß aus einem weiten Glastrichter unter Wasser aus und bildete nach 2 Min. einen flachen Tropfen, dessen Höhe (zwischen Kuppe und Bauch gemessen) kurze Zeit zunahm, und dann in 5 Min. von 1,5 mm auf 1,023 mm sank, während der Durchmesser von 21,5 auf 24 mm zunahm.

Aufbringen einer 5 proz. Gerbsäurelösung auf die Tropfenoberfläche änderte die Tropfenhöhe nicht merklich. Hiernach nimmt die Oberflächenspannung an der Grenze von ölartigem Leimtannat Nr. 4 mit Wasser in 5 Min. von 0,245 auf 0,126 mg/mm ab.

Ähnliche Messungen an einem flachen Tropfen des ölartigen Leimtannats Nr. 3 unter Wasser gaben die Oberflächenspannung 0,237 mg/mm, die allmählich auf 0,141 mg/mm sank. Die Flüssigkeit Nr. 3 war viel klebriger als die Flüssigkeit Nr. 4 und wohl 200 mal oder mehr klebriger als Wasser.

Für ölartiges Leimtannat mit ganz verschiedenem Gerbsäuregehalt (4—25 Teile Gerbsäure auf 100 Teile β -Leim) ist also die Oberflächenspannung an der Grenze mit Wasser unabhängig vom Gerbsäuregehalt und nahezu dieselbe, wie an der Grenze von Olivenöl und Alkohol, für welche ich früher¹⁾ mit derselben Methode 0,226 mg/mm gefunden habe.

Mit angeblich reiner Gerbsäure aus anderer Bezugsquelle wurde das Leimtannat Nr. 5—8 mit erheblich kleinerer Grenzflächenspannung α_{12} gegen Wasser erhalten. Diese Lösungen waren weniger klebrig als Nr. 1—4 bei gleicher Konzentration und bildeten beim Ausziehen nur kurze Fäden. Dasselbe gilt für die Leimtannatlösungen aus reinem Tannin Nr. 9—12.

Da sich ölartiges Leimtannat in wässrigen Leimlösungen von genügendem Leimgehalt auflöst, und da die Leimlösung in Wasser löslich ist, so ist die

Oberflächenspannung an der Grenze von ölartigem Leimtannat und konzentrierter Leimlösung gleich Null und die

Oberflächenspannung an der Grenze von Leimlösung und Wasser gleich Null.

Die Grenzfläche von ölartigem Leimtannat und 10 proz. Lösung von β -Leim zeigt noch eine merkliche Oberflächenspannung. Eintrocknete Fäden aus ölartigem Leimtannat lösten sich in 20 proz. β -Leimlösung, bildeten aber in 10 proz. β -Leimlösung ölartige Fäden mit Anschwellungen und Einschnürungen, deren Wände kugelförmige Hohlräume enthielten, und von vielen kleinen Leimkugeln umgeben waren.

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 27. 1870.

Leimtannat Nr. 12 aus 100 g β -Leim mit 30 g reinem Tannin war in 25 proz. und 48 proz. β -Leimlösung löslich, zeigte in 10 proz. und 20 proz. β -Leimlösung eine merkliche Grenzflächenspannung und war in Wasser unlöslich.

Die Oberflächenspannung von öltartigem Leimtannat gegen wässrige Leimlösung ist also um so größer, je geringer der Leimgehalt der Leimlösung ist.

Wenn Gerbsäure in einer Leimlösung aufgelöst wird, so muß die Oberflächenspannung an der Grenze der öltartigen Leimtannatlösung gegen Wasser mit wachsendem Gerbsäuregehalt zunehmen von 0 bis zu einem Maximalwert 0,24 mg/mm, der schon bei einer Lösung von 100 Teilen β -Leim auf vier Teile Gerbsäure erreicht ist, und bei weiterem Zusatz bis zu 25 Teilen Gerbsäure auf 100 Teile β -Leim sich nicht mehr ändert.

Konzentrierte wässrige Leimlösung oder gerbsäurearme Leimtannatlösung muß sich also an der Grenze von gerbsäurereichem öltartigen Leimtannat und Wasser ausbreiten, da dadurch die Oberflächenspannung dieser letzteren Grenzfläche verkleinert wird.

Dies gibt die Erklärung für die im folgenden Abschnitt besprochenen Emulsionen von Leim und Leimtannat.

§ 98. *Emulsionen von Leim und Leimtannat in Wasser. Schaumbildung. Quellung. Niederschlagmembran von Leimtannat.* Lösungen von β -Leim, in welchen öltartiges Leimtannat aufgelöst ist, zeigen in Berührung mit Wasser eine Reihe merkwürdiger Erscheinungen, ähnlich denjenigen, die ich früher beobachtet habe bei der Einwirkung von Wasser auf ölsaure Alkalien und auf fette Öle oder Ölsäure, in denen ölsaure Alkalien gelöst waren. Nur ist das Leimtannat viel klebriger, vielleicht 100 oder 200 mal klebriger als Ölsäure. Die Flüssigkeit erreicht also unter dem Einfluß der wirkenden Oberflächenkräfte viel langsamer den Gleichgewichtszustand und man nimmt an öltartigem Leimtannat und Wasser dieselben Erscheinungen bequem während einer Stunde wahr, die sich bei ölsauren Alkalien und Wasser in einigen Sekunden oder Minuten abspielen und daher viel schwerer verfolgen lassen.

Schüttelt man etwas Leimtannatlösung Nr. 1 mit Wasser, so bildet sich eine Milch oder Emulsion mit Leimkugeln von

0,001—0,0013 mm Durchmesser, die unter dem Mikroskop lebhaft Brownsche Molekularbewegung zeigen. Die Emulsion bleibt tagelang bestehen. Die Brownsche Molekularbewegung wird aber schwächer und pflegt nach 1—2 Tagen ganz zu verschwinden. Beim Erwärmen des Wassers auf 100° verschwindet die Emulsion, erscheint aber beim Abkühlen wieder, und zeigt wieder zahlreiche Leimkügelchen unter dem Mikroskop.

Bei geringerem Gerbsäuregehalt gibt die Leimtannatlösung, mit Wasser geschüttelt, neben den kleinen Leimkügelchen der Emulsion auch größere durchsichtige Leimkügelchen von mehreren Millimetern Durchmesser.

Es entspricht dies den § 70 beschriebenen Versuchen mit Kieselsäurelösungen, welche beim Eintrocknen um so kleinere Kügelchen gaben, je mehr Alkali die Kieselsäure enthält.

Auch die mit reinem Tannin hergestellten Leimtannatlösungen Nr. 9—12 gaben beim Schütteln mit Wasser eine Milch mit Leimkügelchen oder Blasen von 0,015—0,0005 mm Durchmesser, welche einige Zeit Brownsche Molekularbewegung zeigten.

Aus Wasser mit Methylenblau ($\frac{1}{5000}$) speichern diese Leimkügelchen den Farbstoff auf, und zeigen dann eine blaugefärbte doppeltkonturierte Kugelschale, welche den schwach oder gar nicht gefärbten Kern der Kugel umhüllt.

Die Erscheinungen erklären sich durch eine dünne ölartige Haut von gerbsäurearmem Leimtannat, das sich an der Grenze von Leim und Wasser bildet, durch Kapillarkräfte hier festgehalten wird, da es die frühere Oberflächenspannung der Kugeloberfläche herabgesetzt hat, und nun die übrige Leimmasse vor der Einwirkung des Wassers schützt. Solange sich noch verdünnte Lösungen von Leimtannat an der Oberfläche der tannathaltigen Leimkügelchen bilden und periodisch ausbreiten, werden die in der Grundflüssigkeit (Wasser) schwebenden Leimkügelchen von den bei der Ausbreitung erzeugten Flüssigkeitswirbeln ein wenig verschoben und zeigen Brownsche Molekularbewegungen; ähnlich, wie sich verdünnte Seifenlösung an der Oberfläche von alkalihaltigen Ölsäurekügelchen in Wasser periodisch bildet und ausbreitet und dadurch haltbare Emulsionen und Brownsche Molekularbewegung erzeugt.¹⁾

1) G. Quincke, Pflügers Arch. 19. p. 136. 1879; Wied. Ann. 53. p. 600. 1894.

Aus klebrigem öltartigen Leimtannat Nr. 3 und 4 ließen sich mit dem Knopf oder der Spitze einer Stecknadel lange haarfeine Fäden ziehen, die schraubenförmige Windungen und unter dem Polarisationsmikroskop Doppelbrechung zeigten. Nach 12 Stunden waren dieselben eingetrocknet und die Doppelbrechung verschwunden. In den eingetrockneten Fäden lagen kleine doppeltbrechende Kristalle, scheinbar rechteckförmige Tafeln von 0,0003—0,0006 mm Länge auf Kugelflächen oder erstarrten Schaumwänden verteilt.

Bringt man ein 1 mm langes Stückchen eines solchen Fadens von Leimtannat auf einen Objektträger unter ein Deckglas mit untergeschobenen Deckglasstreifen in Wasser, so nimmt das Leimtannat Wasser auf, quillt auf, und die Ecken runden sich ab. Das Mikroskop läßt bei starker Vergrößerung

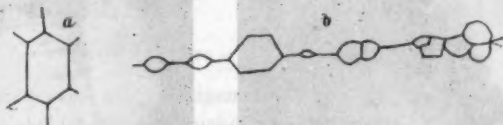


Fig. 131.

in der Leimmasse unzählige Zellen von 0,008—0,013 mm Länge erkennen mit feinen dunkelbraunen Scheidewänden, die sich unter Winkeln von 120° schneiden und aus flüssigen Schaumwänden von braunem öltartigen Leimtannat bestehen (Fig. 131, a). Die Leimmasse im Innern der Zellen zieht durch Diffusion Wasser an, die Zellen und der ganze Leimtannatfaden vergrößern ihr Volumen. Die Zellen wachsen schneller am Rande, als im Innern des Leimfadens. Das Volumen einer Randzelle kann in 1 Min. um das Sechsfache zunehmen.

Verschiebt man das Deckglas ein wenig über dem Leimtannatfaden, der mit dem Wasser schon in Berührung ist, so entstehen dünne Fäden, die im Wasser aufquellen und die in ihnen entstehenden Zellen mit Schaumwänden oder kugelförmigen Bläschen leichter erkennen lassen (Fig. 131, b).

Einen aufgequollenen β -Leimtannatfaden vor dem Verschieben des Deckglases und einen anderen β -Leimtannatfaden nach dem Verschieben des Deckglases zeigen Figg. 132a und 132b [Photographie]. Die Fäden des letzteren sind nach dem

Verschieben in Wasser weiter aufgequollen und haben Schläuche mit Anschwellungen, Einschnürungen und Schraubenwindungen (bei *s* Fig. 132 b) gebildet, indem die Oberflächenspannung des ölartigen Leimtannats an den konkaven Stellen der Schlauchoberfläche größer war, als an den konvexen (vgl. § 23). Ähnliche Erscheinungen habe ich bei den Metallsalzvegetationen beschrieben und ebenso erklärt (Fig. 24, § 28; Fig. 35, § 29; Fig. 49, *b*, § 37), oder bei Kieselsäure (Fig. 90, *i*, 91, *i*, § 66; Fig. 95, *a*, *b*, § 70) etc.



Fig. 132a.

Leimtannat aufgequollen.



Fig. 132b.

Faden von Leimtannat aufgequollen.

Bei schwachem Erwärmen zeigen sich größere Blasen, indem ein Teil der Schaumwände verschwindet oder mehrere kleine Blasen zu einer größeren zusammenfließen.

Die braunen Scheidewände sind nach 24 Stunden nicht mehr in kaltem Wasser löslich.

Legt man die Fäden aus Leimtannat in Wasser mit Methylenblau, so speichern die Scheidewände der Zellen beim Entstehen den Farbstoff auf und sind dann leichter wahrzunehmen. Nach einiger Zeit löst sich der Inhalt der Schaumzellen und nur die Schaumwände bleiben zurück als dunkelblaue feste Scheidewände, die Kugelgestalt haben, sich mit Randwinkeln von 120° schneiden und in Wasser schwer lös-

lich sind. Die mit Methylenblau gefärbten Schaumwände erstarren eher und sind weniger löslich, als die ungefärbten Schaumwände.

Bei zwei Fäden aus Leimtannat Nr. 3 beobachtete ich zu verschiedenen Zeiten nach dem Zusammenbringen mit Wasser folgende Dimensionen:

Zeit	Länge	Durchmesser	Volumen
------	-------	-------------	---------

Faden 1 aus Leimtannat Nr. 3.

0 ^h 0'	92,9 sc	7 sc	1
2 40	105	23	12,30
4 16	108	24	13,67

Faden 2 aus Leimtannat Nr. 3.

0 ^h 0'	77 sc	5,7 sc	1
4 16	85	23	17,98

1 sc = 0,015 mm.

Ein Faden aus 5-lartigem Leimtannat von 0,2 mm Durchmesser, der 9 Monate trocken gelegen hatte, zeigte zwischen Nicolschen Prismen keine Doppelbrechung. Durch Aufquellen in Wasser nahm in 5 Min. sein Volumen auf das $2\frac{1}{4}$ fache zu, wobei sich an der Außenseite in einer 0,03 mm dicken Schicht tausende von Schaumzellen mit flüssigen braunen Wänden bildeten und die Mitte des quellenden Leimfadens Doppelbrechung zeigte. Die Zellen an der Außenseite wuchsen schneller, als die im Innern der Leimmasse.

Ein Faden aus Leimtannat Nr. 11, mit reinem Tannin erhalten, quoll in Wasser in 20—40 Sek. zum 4fachen Volumen auf, unter Abrundung der Ecken und Bildung zahlreicher Schaumwände im Innern.

Ein frisch gezogener Faden aus Leimtannat hatte zu verschiedenen Zeiten Z nach dem Zusammenbringen mit Wasser folgende Durchmesser:

$Z = 0$	15	50	130	240	490—1200 Sek.
$2r = 2$	4	6	8	10	12 sc

1 sc = 0,015 mm.

Das Volumen war also unter Bildung zahlreicher flüssiger Schaumwände in 4 Min. auf das 25 fache gestiegen.

Fäden desselben Leimtannats Nr. 11 und 12, welche 4 Monate eingetrocknet gelegen hatten, quollen viel langsamer auf, als frisch gezogene Fäden. Ein solcher Faden von Nr. 11 verdoppelte sein Volumen in 7 Min.; ein anderer Faden aus Nr. 12 vermehrte sein Volumen auf das $1\frac{1}{2}$ fache in 2 Min.

Die Leimtannatlösung Nr. 1 mit geringerem Gerbsäuregehalt gab etwas andere Erscheinungen. Ich ließ einen Tropfen auf einem Deckglas eintrocknen und legte das Deckglas auf einen uhrglasförmig ausgeschliffenen Objektträger mit Wasser, welchem Methylenblau zugesetzt war.

Die klare Leimlinse von 5,4 mm Durchmesser zeigte nach einiger Zeit 0,05 mm vom Rande entfernt zahlreiche dunkelblaue Hohlkugeln von 0,003—0,01 mm Durchmesser auf hellblauem Grunde (Fig. 133, a), während am unteren Teil der Leimlinse zahlreiche blaue Körnchen und Kugeln sichtbar wurden.



Fig. 133.

Nach 7 Stunden war an der in Wasser aufgequollenen Linse von Leimtannat mit gekreuzten Nicolischen Prismen das bekannte Kreuz der Sphärokristalle sichtbar.

Aus Leimtannat mit größerem Gerbsäuregehalt, das unter einem Deckglas auf einem Objektträger mit zwei untergelegten Deckglasstreifen eingetrocknet war, entstanden bei Zubringen von Wasser mit Methylenblau kleine doppeltbrechende Kristalle in der klaren Randzone und zahlreiche blaue Schaumwände. Bei längerer Einwirkung des Wassers sah man oft sechsseitige Tafeln von 0,02 mm Breite, die wie Kristallplatten aussahen, aber keine Doppelbrechung zeigten und wohl aus losgelösten Schaumwänden mit gut erhaltenen Schaumkanten bestanden.

Zufällig vorhandene Luftblasen hören nach $1\frac{1}{2}$ Stunden auf, mit benachbarten Luftblasen Wände mit Randwinkeln von 120° einzuschließen. Die Schaumwände zwischen den Luftblasen erscheinen doppelt konturiert und doppeltbrechend und zeigen sehr feine helle Linien. Die ringförmige Zone einer

Luftblase zeigte zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen das dunkle Kreuz der Sphärokristalle (Fig. 133, b) und einzelne kagelförmige Luftblasen waren auf der ganzen Oberfläche mit vielen kleinen Linsen oder Blasen besetzt (Fig. 133, c).

Das ölartige Leimtannat Nr. 4 trocknete auf einem Objektträger zu einer hellbraunen, durchsichtigen, homogenen Masse ein, in der sich mit gekreuzten Nicolschen Prismen zahlreiche Kristalle als helle Pünktchen auf Kreis- und Ellipsenbogen verteilt erkennen ließen. Bringt man einen Splitter dieser festen Masse unter einem Deckglas mit Wasser in Berührung, so zeigen sich nach kurzer Zeit braune Streifen oder Scheidewände von 0,15—0,03 mm oder geringerer Dicke. Ein Teil dieser braunen Scheidewände erscheint anfänglich gerade und unter 90° gegen die benachbarten Scheidewände geneigt, krümmt sich aber bald und bildet dann Randwinkel von 120° mit den benachbarten Scheidewänden. Die ursprünglich festen Scheidewände verwandeln sich also in flüssige ölartige Substanz und schließen micellenartige Hohlräume oder Zellen ein, bilden eine dickwandige Schaummasse.

Ich schließe daraus, daß beim Eintrocknen der Leimtannatmasse sich flüssige ölartige Scheidewände an schon vorher erstarrte Scheidewände festgesetzt und unsichtbare Scheidewände oder Lamellen mit Neigungswinkeln von 90° gebildet hatten, analog dem Verhalten anorganischer und organischer Kolloide, welche beim Eintrocknen auf Glasplatten die Lage der vorhandenen unsichtbaren festen Scheidewände als Risse hervortreten lassen (vgl. § 68, Fig. 93—94; § 70, Fig. 97—99; § 73, Fig. 103; § 78, Fig. 111; § 90, Fig. 125; § 93, Fig. 128). Diese unsichtbaren Scheidewände von erstarrtem ölartigen Leimtannat treten bei Wasseraufnahme unter Farbenänderung wieder hervor und ändern ihre Randwinkel allmählich, indem sie allmählich aus dem festen durch einen sehr klebrigen in den flüssigen Zustand übergehen.

Gleichzeitig mit dem Auftreten der dicken Schaumwände entsteht ölartiges Leimtannat an der äußeren Grenze der leimtannathaltigen Leimmasse mit Wasser, die Ecken und Kanten runden sich ab und haben das Bestreben möglichst kleine Oberfläche anzunehmen. Oft entstehen auch Anschwellungen und Einschnürungen der ölartigen Leimtannat-

masse während des Aufquellens und diese teilt sich in einzelne Tropfen, die zum Teil durch dünne Fäden zusammenhängen.

Durch die zähflüssigen braunen Scheidewände diffundiert Wasser in das Innere der Zellen. Die Zellen vergrößern ihr Volumen. Die Zellen am Rande viel schneller als die Zellen im Innern. Dabei bilden sich Hohlräume und Blasen im Innern der dicken braunen Scheidewände. Diese zerfallen zu dünnwandigen Schaummassen und kugelförmigen Blasen, deren Volumen weiter zunimmt und die Hohlräume der ursprünglichen dickwandigen größeren Zellen ausfüllt.

Diese schwammige Masse trocknet auf einem Objektträger zu einer klaren Leimlamelle ohne sichtbare Scheidewände ein und quillt mit Wasser von neuem auf zu Schaummassen und Blasen von anderer Form und Lage, als vor dem Eintrocknen sichtbar waren.

Dünne Fäden von öartigem Leimtannat in Wasser können gleichzeitig aufquellen, viele Blasen, Hohlräume und Schaumwände im Innern bilden und dabei durch die Oberflächenspannung der äußeren Oberfläche Anschwellungen und Einschnürungen zeigen, sich an den Enden abrunden und in einzelne langgestreckte oder runde Schaummassen zerfallen, die noch durch dünne Fäden zusammenhängen oder ganz voneinander getrennt sind.

Solange die Schaumwände flüssig sind, können mehrere Schaummassen sich zu einer Schaummasse vereinigen und zusammenfließen, wenn sie durch die verbindenden und sich verkürzenden Fäden oder durch Flüssigkeitsströmungen oder durch andere Ursachen zusammengeführt wurden, sodaß die Außenseiten der Schaummassen sich berühren.

Nach einiger Zeit erstarren die Wände dieser dünnwandigen Schaummassen zuerst an der Außenseite der Randzellen, wo diese mit dem äußeren Wasser in Berührung sind. Wenn durch weitere Aufnahme von diffundierendem, d. h. die flüssigen öartigen Wände durchdringendem Wasser das Volumen der Zellen zunimmt und ein Teil der Zellwand fest und dünn, der andere Teil der Zellwand noch flüssig, dick und klebrig ist, so kann die feste Wand brechen, während die anderen flüssigen Teile bestehen bleiben. Ein Teil der Zellwände an

der Außenseite der Schaummassen löste sich auch in dem umgebenden Wasser, während die anderen Schaumwände der jetzt nach außen offenen Schaumkammern unter der Einwirkung des Wassers erstarrten. Man sieht dann an der Außenseite der Schaummassen diese nach außen offenen Zellen mit dem Rest der zurückgebliebenen Zellwände, die nach außen in spitze Zacken auslaufen. Diese spitzen Zacken sind ganz ähnlich denen bei den analogen Versuchen mit α -Leimtannat, von denen Fig. 144, § 103 eine photographische Abbildung gibt. Leider konnte ich von den aufquellenden β -Leimtannatfäden mit den braunen Schaumwänden wegen dieser Farbe keine guten Photographien erhalten.

Ob die Außenwand der Randzellen fest und brüchig wird, indem sie sich in unlösliches saures Leimtannat verwandelt unter Abgabe von Leim, oder sich nur außen mit einer unmerklich dicken Haut von saurem Leimtannat bekleidet, oder ob sie von einer dünnen flüssigen Schutzschicht von öartigem Leimtannat mit kleinerem Gerbsäuregehalt, als die ganze Wandmasse besitzt, bedeckt bleibt, hängt von dem Leimgehalt der Flüssigkeit zu beiden Seiten der Außenwand ab und von der Geschwindigkeit, mit der die frisch gebildete Leimlösung fortgeführt wird durch Diffusion oder Flüssigkeitsströmungen. Ist der Leimgehalt innen gering, so wird unlösliches saures Leimtannat entstehen und durch die gebrochene Zellwand kann Wasser zu den mehr nach innen gelegenen Zellwänden dringen. Dann können bei weiterer Einwirkung des diffundierenden Wassers auch die im Innern der Schaummassen gelegenen Zellwände fest werden. Wächst der Zellinhalt durch Wasser, welches mit Diffusion die noch flüssigen Zellwände durchdringt, so platzen die Zellen. Die stehengebliebenen flüssigen Schaumwände erstarren, und so entsteht ein Netzwerk von zusammenhängenden Schaumzellen mit festen Wänden, d. h. eine *Niederschlagsmembran*.

Nach dem eben Gesagten bildet sich eine feste Niederschlagsmembran aus dünnen Fäden und Lamellen von Leimtannat leichter aus, als aus dickeren Stücken.

Zuweilen schießen am Rande des Leimtannats Hörner hervor, wie bei den Myelinformen der Olsäureschäume, die sich in dem umgebenden Wasser dann umbilden zu hohlen

Fäden mit Anschwellungen oder aneinander hängenden Blasen, die sich längs der Fäden langsam verschieben oder mit den Fäden nach der Hauptmasse des mit Schaumzellen erfüllten Leimtannats hingezogen werden. Die Leimmasse wird dabei durch heftige Ausbreitungswirbel in die wässrige Flüssigkeit hineingerissen, indem sich eine verdünnte Leimtannatlösung bildet und an der Oberfläche des öltartigen Leimtannats ausbreitet, ähnlich wie bei der unten beschriebenen Abspaltung vieler kleiner Leimkügelchen und der Bildung einer Emulsion von Leim.

Der Vorgang ist analog dem früher von mir¹⁾ beschriebenen bei der Einwirkung von Wasser auf fette Öle oder seifenhaltige Ölsäure, wo im Innern des Öles auch kugelförmige mit wässriger Seifenlösung gefüllte Hohlräume oder Schaumzellen entstehen.

Durch Aufnahme von Wasser scheiden sich aus der homogenen Leimtannatlösung zwei Flüssigkeiten aus, die öltartige klebrige dunkelbraune Leimtannatlösung *A* und die wasserreiche gelbliche Leimtannatlösung *B* mit merklicher Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze.

Aus der seifenhaltigen Ölsäure entsteht bei Einwirkung des Wassers wasserarme seifenhaltige Ölsäure (öltartige Flüssigkeit *A*) und eine wasserreiche, Seife und Ölsäure enthaltende Flüssigkeit *B*, mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze der Lösungen *A* und *B*.

Bei den Versuchen mit Öl oder seifenhaltiger Ölsäure ist das Volumen der abgeschiedenen wässrigen Flüssigkeit *B* kleiner, als das Volumen der öltartigen Flüssigkeit *A*, bei den Versuchen mit Leimtannat ist es größer. In beiden Fällen sind die Grenzflächen der Flüssigkeiten *A* und *B* Kugelflächen.

Haben die Flüssigkeiten *A* und *B* geringe Klebrigkeit wie bei seifenhaltiger Ölsäure und wässriger Seifenlösung, so nimmt die Grenzfläche beider Flüssigkeiten schnell die durch die Oberflächenspannung bedingte Gleichgewichtslage an und es entstehen einzelne voneinander getrennte Kugelflächen. Haben die Flüssigkeiten *A* und *B* große Klebrigkeit, wie bei dem öltartigen wasserarmen Leimtannat *A* und dem wasser-

¹⁾ G. Quincke, Wied. Ann. 35, p. 622 und 681, 1889; 53, p. 601, 1894.

reicheren Leimtannat *B*, so bleiben die ausgeschiedenen Massen der Flüssigkeit *A* in Zusammenhang, und bilden zusammenhängende Schaumwände, die langsam die von der Oberflächenspannung geforderte Gleichgewichtslage annehmen, sich unter Winkeln von 120° schneiden und mit der wasserreicheren Leimtannatlösung *B* gefüllte Zellen umschließen.

Wurden eingetrocknete Fäden oder Stückchen der Leimtannatlösung Nr. 6 oder 7 auf einem Objektträger unter einem Deckglas mit untergelegten Deckglasstreifen in Berührung gebracht mit Wasser, so bildeten sich zusammenhängende Schaumwände im Innern des Leimtannats unter Aufquellen desselben und außen eine Emulsion oder Milch von Leimkügelchen in Wasser.

Unter dem Mikroskop sieht man die Fäden sofort aufquellen und flüssig werden. Das entstehende öartige Leimtannat zieht sich wie ein langer Quecksilberfaden zusammen, rundet sich an den Ecken ab, zeigt Anschwellungen und Einschnürungen, indem die Oberfläche der Leimmasse Kugelform annehmen will, ähnlich wie die Ölfäden einer Ölsäuremasse in alkalischer wässriger Flüssigkeit.

In der Nähe der Grenzfläche von öartigem Leimtannat und Wasser ist die Flüssigkeit in heftiger wirbelnder Bewegung. Indem verdünnte Leimlösung ohne oder mit geringem Gerbsäuregehalt an der Oberfläche des öartigen Leimtannats periodisch entsteht und sich ausbreitet, wird das zähe Leimtannat nach dem Ausbreitungszentrum hin und in Fäden in die wässrige Flüssigkeit hineingerissen, um dort in tausende von kleinen Leimtannatkugeln zu zerfallen. Es entsteht durch periodische Ausbreitung eine Milch oder Emulsion von Leimkügelchen, ähnlich wie bei der Einwirkung alkalischer Flüssigkeiten auf ölsäurehaltige fette Öle durch periodische Bildung und Ausbreitung von Seifenlösung.¹⁾

In dem öartigen Leimtannat Nr. 6—8 entstanden durch weitere Einwirkung des Wassers Hohlräume, von Kugelflächen begrenzt, und Schaumzellen mit Randwinkeln von 120° , deren Volumen durch diffundierendes Wasser zunahm, indem die Wände aus öartigem Leimtannat Wasser von außen aufnahmen und an

1) Vgl. G. Quincke, Pflügers Archiv 19. p. 136. 1879.

den Inhalt der Hohlräume abgaben. Durch diese Diffusion wuchsen die Randzellen wieder viel schneller als die Zellen im Innern der Leimmasse. Schließlich bildete das öltartige Leimtannat eine Reihe aneinander hängender Hohlkugeln und Schaumzellen, die durch braune Schaumwände mit Randwinkeln von 120° getrennt sind und nach einiger Zeit fest werden.

Aus Wasser mit Methylenblau ($1/5000$) speichern die Schaumwände den blauen Farbstoff auf, färben sich tiefblau und werden unlöslich in Wasser.

Bringt man das feste Leimtannat Nr. 6 in Wasser mit Methylenblau ($1/5000$), statt in reines Wasser, so bleiben die eben beschriebenen Erscheinungen aus, da das Methylenblau das öltartige Leimtannat zerstört, zum Erstarren bringt, und dann die Oberflächenspannung fehlt, unter deren Einfluß die Schaumwände und die Leimkügelchen der Emulsion sich bilden. Außerordentlich geringe Mengen Methylenblau können schon die Bildung der Schaumzellen modifizieren oder ganz hindern.

§ 99. Niederschlagmembranen aus Lösungen von β -Leim und Gerbsäure. Röhrenmethode. Man kann Niederschlagmembranen und Schaumwände aus Lösungen von Gerbsäure und Leim auch in dünnwandigen Glasröhren entstehen lassen und nach der oben in § 25 beschriebenen Röhrenmethode untersuchen.

Zwei Glasröhren von 8×1 mm wurden mit 5proz. Lösung von Gerbsäure oder 17proz. Lösung von β -Leim gefüllt, in 6 mm Abstand nebeneinander auf einen Objektträger unter ein großes Deckglas gelegt, das Deckglas mit der Präpariernadel festgehalten und mit einer Pipette ein Tropfen Leim- oder Gerbsäurelösung unter das Deckglas gebracht

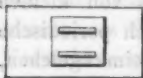


Fig. 134.

(Fig. 134). Der Inhalt der Röhren konnte dann mit den stärksten Objektivsystemen eines gewöhnlichen Mikroskopes untersucht werden.

Wegen des Unterschiedes des spezifischen Gewichtes von Gerbsäurelösung (1,017) und der β -Leimlösung (1,052) mischen sich beide Flüssigkeiten langsam miteinander. In den mit Gerbsäure gefüllten Röhren entsteht am Ende eine kugelförmige Scheidewand von flüssigem öltartigen Leimtannat. Im Innern

bilden sich eine Reihe von ebenen oder kugelförmigen Scheidewänden in gleichen Abständen voneinander (Fig. 135, *a*). In den mit Leim oder Gerbsäure gefüllten Röhrchen bemerkt man eine Reihe hohler Fäden mit langgestreckten oder kugelförmigen Anschwellungen, die in größere oder kleinere kugelförmige Blasen von 0,25—0,025 mm oder noch weniger zerfallen. Diese



Fig. 135.

Blasen vergrößern ihr Volumen, fließen ineinander oder bilden Schaummassen mit zusammenhängenden flüssigen Scheidewänden, die später teilweise fest werden.

Oft bemerkt man in den mit β -Leim gefüllten Röhrchen nach mehreren Stunden große Schläuche mit Anschwellungen von abnehmender Größe, die durch ein dünnes Schlauchstück zusammenhängen und an einzelnen Stellen Luftblasen enthalten (Fig. 135, *b*).

Alle diese Erscheinungen erklären sich durch die Bildung von öltartigem Leimtannat *A*, das sich bei der Einwirkung von Gerbsäure und β -Leim in Zwischenräumen oder periodisch abscheidet (§ 23). An der Grenze von öltartigem Leimtannat *A* mit der umgebenden wässerigen Lösung *B* herrscht eine Oberflächenspannung und scheidet sich die absorbierte Luft in Blasen ab, wie man dies stets an der Grenze zweier heterogener Flüssigkeiten wahrnehmen kann. Durch die Flüssigkeiten *A* und *B* kann das Wasser diffundieren und das Volumen der gebildeten Blasen und Schaumzellen ändern.

Zellen aus Leim und Gerbsäure.

§ 100. *Zellen aus festem Leim in Gerbsäurelösung (Traubesche Zellen).* Trockener β -Leim in verdünnte Gerbsäurelösung gebracht, nimmt Wasser und Gerbsäurelösung auf. Durch die Einwirkung der Gerbsäure auf konzentrierte Leimlösung entsteht das in § 96 beschriebene öltartige Leimtannat; zunächst an der Oberfläche, dann auch im Innern der Leimmasse.

Das Wasser diffundiert schneller in das Innere der Leimmasse als die Gerbsäure, und es entsteht konzentrierte Leimlösung mit einer Hülle von öltartigem Leimtannat, dessen Gerbsäuregehalt außen am größten ist. Die Oberflächenspannung

an der Grenze von öartigem Leimtannat und Gerbsäurelösung will der Grenzfläche Kugelgestalt geben. Es bildet sich eine hohle Blase von öartigem Leimtannat mit Leimlösung gefüllt. Indem gleichzeitig die Schwere die Blase mit ihrem klebrigen Inhalt nach unten zieht und einen Hohlzylinder bildet, durch dessen flüssige Hülle von öartigem Leimtannat weiter Wasser und Gerbsäure zu der Leimlösung im Innern des Zylinders diffundieren, entstehen die zuerst von M. Traube beschriebenen Zellen (vgl. § 24).

Dieselben lassen sich in folgender Weise bequem erhalten.

Ein schmaler Trog aus zusammengeschmolzenen Spiegelglasplatten von $10 \times 10 \times 1$ cm enthält 5 proz. wässrige Lösung von Gerbsäure über einer dünnen Schicht Quecksilber, die

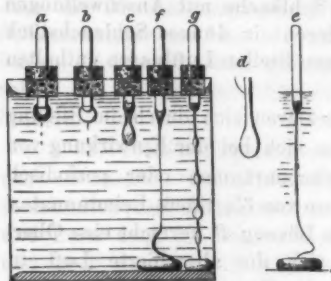


Fig. 136.

eben den Boden des Troges bedeckt (Fig. 136). Das Quecksilber verhindert das Anlagern der gebildeten Zellen am Boden des Glasfroges und erleichtert die Reinigung nach Beendigung der Versuche.

Das abgeschmolzene Ende eines Glasstabes von 5 mm Durchmesser wird schwach erwärmt und in eine warme 20 proz. Lösung von β -Leim

getaucht. Nach einer Stunde bringt man den am Glasstabe erstarrten Leimtropfen in die Gerbsäurelösung und befestigt den Glasstab mit einem durchbohrten Kork am oberen Rande des Troges, sodaß der Leimtropfen 5–10 mm unter der Gerbsäuroberfläche liegt.

Nach einigen Minuten bildet sich durch Auflösung des Leimes in der Gerbsäurelösung an der Oberfläche des Leimtropfens ein Strom zäher Flüssigkeit (wässrige Leimtannatlösung), der längs der Oberfläche nach der unteren Tropfenkuppe hinströmt und in einen vertikalen Faden schwerer Flüssigkeit übergeht, als Schlierenstrom von der Tropfenkuppe herabsinkt, Anschwellungen und am unteren Ende Wirbel zeigt und am Boden der klaren Gerbsäurelösung sich ausbreitet.

Gleichzeitig quillt der Leimtropfen auf, indem Wasser

und Gerbsäure mit Diffusion eindringen. Am oberen Rande erscheinen auf der Tropfenoberfläche Falten (von dünnen Lamellen von festem, saurem Leimtannat) und im Innern braune Stellen von wasserhaltigem Leimtannat. Am unteren Ende des Leimtropfens entsteht ein durchsichtiges Säckchen, von dessen unterer Kuppe stetig ein Strom schwerer Flüssigkeit mit kleinerer Lichtbrechung als die umgebende Gerbsäurelösung abwärts fließt. Das Säckchen enthält an der Wand zähe, in der Mitte leichter bewegliche Flüssigkeit, hat die Gestalt eines hängenden Flüssigkeitstropfens, vergrößert sich und sinkt dabei langsam in der Gerbsäurelösung herab, während es durch einen dünnen hohlen Schlauch mit der Leimmasse am Glasstab verbunden bleibt. Der Schlauch verlängert sich, Volumen von Schlauch und Säckchen wachsen stetig, das Säckchen sinkt langsam auf die Quecksilberfläche herab, und bildet hier einen flachen dunkelbraunen Tropfen, während es mit seinem unteren Teile langsam hin- und herpendelt. In Fig. 136 sind die einzelnen aufeinander folgenden Formen der Zelle dargestellt und mit *a, b, c, d, e, f, g* bezeichnet.

Die Wellenlinie am unteren Ende des Schlauches beweist eine wechselnde Oberflächenspannung einer eben entstehenden öartigen Flüssigkeit an der Grenzfläche von Schlauch und Gerbsäurelösung (§ 23, 96). Die Anschwellungen zeigen, daß diese Oberflächenspannung längere Zeit gewirkt hat.

Tages- und besonders Sonnenlicht beeinflussen wesentlich die Ausbildung des hohlen Schlauches, indem er auf der einen Seite massive Wände mit wenigen kleinen Hohlblasen, auf der anderen Seite eine schaumige Hülle mit Kammern zeigt, deren Wände normal stehen zur äußeren Wandfläche, die also aus fester Substanz besteht.

Wahrscheinlich bildet sich unter dem Einfluß des Lichtes aus der Gerbsäure Gallussäure, welche sich in dem öartigen Leimtannat auflöst, dadurch dessen Klebrigkeit vermindert und die Diffusion des Wassers und dadurch die Bildung der Schaumwände beschleunigt (vgl. unten § 104).

Bei höherer Temperatur (wenn man die Erscheinungen für Vorlesungszwecke auf einen Schirm projiziert, die Flüssigkeit stark beleuchtet und dadurch erwärmt) bleibt die Oberfläche des unteren Teiles des Säckchens, des Schlauches und

des flachen Tropfens während der ganzen Entwicklung der Zelle glatt, Wellenlinien und Anschwellungen des Schlauches treten in einem früheren Stadium der Entwicklung auf, die Zellenbildung verläuft schneller.

Bei gewöhnlicher Temperatur entstehen aber dunkle Stellen und Streifen in der Hülle von Schlauch und Säckchen, die Hülle des Schlauches zeigt Falten, im Innern des Schlauches und Säckchens sammelt sich eine helle Flüssigkeit, in der mit bloßem Auge oder dem Mikroskop ein Regen feiner Teilchen (von basischem Leimtannat) zu erkennen ist.

Lange Strecken Schlauch mit flüssigen und festen Wänden, mit flüssigem und festem Inhalt versinken langsam in dem flachen Tropfen auf dem Quecksilber und lösen sich zu einer homogenen dunkelbraunen sehr zähen Flüssigkeit, öltartigem Leimtannat des § 97.

Nach einer Stunde oder längerer Zeit ist ein flacher Tropfen entstanden von 10—20 mm Durchmesser, dessen Höhe zwischen Kuppe und Bauch 1,75—0,75 mm beträgt. Nimmt man das spezifische Gewicht dieses öltartigen Leimtannats zu 1, 2, das der Gerbsäurelösung zu 1,02 an, so würde die Oberflächenspannung des öltartigen Leimtannats gegen 5 proz. Gerbsäurelösung 0,275—0,051 mg/mm betragen, in Übereinstimmung mit den Messungen des § 97.

Während des langsamen Herabsinkens bilden sich auf dem Schlauch Blasen oder hohle kugelige Anschwellungen aus, die langsam mit ihm herabsinken und in dem unteren flachen Tropfen versinken (Fig. 136, g). Beispielsweise beobachtete ich einmal auf einer Schlauchlänge von 45 mm 15 längliche Anschwellungen, jede von 2,5 mm Länge und 0,31 mm Durchmesser, die durch dünne zylindrische Schlauchstücke von 0,12 mm verbunden waren. Der Schlauch senkte sich anfangs langsam. Die Fallgeschwindigkeit nahm zu bis zu einem Maximum, das bedeutend schwankte (zwischen 1 und 30 mm in der Sekunde) und sank dann wieder auf Null.

Die feste Haut der Säckchen und der Schlauchoberfläche besteht aus saurem Leimtannat, welches sich später in der allmählich entstehenden Lösung von β -Leim auflöst (vgl. § 97) und ein flüssiges öltartiges Leimtannat bildet mit Oberflächenspannung an der Grenze mit Gerbsäurelösung. Die feste Haut

löst sich um so eher, die Oberflächenspannung an der Außenseite des Schlauches tritt um so eher in Wirksamkeit, je höher die Temperatur ist, und bildet die kugelförmigen Anschwellungen des Schlauches (Fig. 136, g).

Die Oberflächenspannung wechselt mit der Dicke der in kurzen Zwischenräumen oder periodisch gebildeten öltartigen Leimtannatschicht, sobald deren Dicke kleiner als die doppelte Wirkungsweite der Molekularkräfte ist. Der Schlauch oder hohle abwärts fließende Strahl wird an den Stellen größerer Oberflächenspannung konkav, an den Stellen kleinerer Oberflächenspannung konvex, und bildet Wellenlinien oder pendelt hin und her, wie ein Strahl von Alkohol im Wasser (Fig. 64, § 44) oder von wässerigen Salzlösungen in Alkohol (§ 47 ff.)

Die herabsinkenden Massen von verdünnter Leim- und Leimtannatlösung und von festem basischen und sauren Leimtannat lösen sich in der auf dem Quecksilber ruhenden konzentrierten β -Leimlösung auf zu einer homogenen öltartigen Flüssigkeit, dem braunen Tropfen von öltartigem Leimtannat am Boden des Troges.

Das öltartige Leimtannat nimmt später weiteres Wasser aus der Gerbsäurelösung auf, wird weniger konzentriert, bildet wieder Schaumzellen im Innern und Lamellen von festem sauren Leimtannat außen.

Zunächst wird die vorher glatte und zähflüssige Oberfläche des Schlauches und der Anschwellungen fest und runzlig, wie die Oberfläche einer Wallnuß (Fig. 137).

Auch im Innern der Schlauchwände bilden sich Blasen oder Hohlräume mit brauner zähflüssiger Wand, die bei dem langsamen Herabsinken zu Hohlzylindern mit braunen oder dunkelbraunen zähflüssigen Wänden ausgezogen werden. Diese braunen Schläuche, in deren klarem flüssigen Inhalt mit dem Mikroskope ein Regen feiner Teilchen, von basischem Leimtannat, sichtbar ist, bilden wieder, während ihr Volumen durch Wasseraufnahme wächst, kugelförmige und längliche durch dünne hohle Kanäle oder Schläuche zusammenhängende Anschwellungen mit Wandlinsen (Fig. 138) oder sie zerfallen in einzelne getrennte Hohlblasen, die allmählich kugel-



Fig. 137. Fig. 138.

förmige Gestalt annehmen. Die Wand der zusammenhängenden langgestreckten Hohlräume und der Hohlkugeln geht durch weitere Einwirkung der Gerbsäurelösung in feste Substanz (sauerer Leimtannat) über und ändert dann die Gestalt gar nicht mehr, oder unbedeutend. Die verschiedenen Stadien der Gestalt, welche die zähen flüssigen Wände aus Leimtannat langsam durchlaufen, werden dadurch festgehalten und fixiert. In den außen festgewordenen Wänden fließt dann an der Innenseite die braune noch flüssige Masse der Wände herab, die dünnen Kanäle verstopfen sich durch festwerdende Wandsubstanz, der

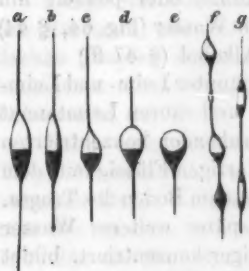


Fig. 139.

untere Teil der langgestreckten oder kugelförmigen Hohlräume füllt sich mit brauner zäher Flüssigkeit, die auch allmählich fest wird. So bilden sich längliche, an beiden Enden zugespitzte oder kugelförmige Zellen mit fester runzlicher Hülle aus dem Schlauche und in der Schlauchwand. Die flüssige dunkelbraune Masse der Schlauch- und Zellenwände wird bei dem Festwerden lichter, an der Oberfläche faltig und runzlig, der Schlauch

schrumpft zu einem dünnen festen bröcklichen Faden zusammen. Fig. 139, a—g stellt eine Reihe Formen des Schlauches mit Anschwellungen dar.

Auch der Inhalt des flachen Tropfens aus ölartigem Leimtannat am Boden der Gerbsäurelösung wird nach 2—3 Tagen dünnflüssig und heller. Der flache Tropfen verwandelt sich in eine oder mehrere halbkugelförmige oder kolbenartige „Bodenblasen“ von 5—10 mm Höhe (Fig. 140), die

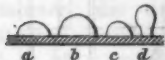


Fig. 140.

mit einer dünnen festen Membran (von saurem Leimtannat) eine klare helle Flüssigkeit von geringerem spezifischen Gewicht als 1,01 (wässrige Leimtannatlösung) einschließen und wochenlang unverändert bestehen können. Bei Beleuchtung mit Sonnenlicht und starker Vergrößerung sieht man in der durchsichtigen Membran kleine (runde) Körnchen. Dieselben bilden Kurven, die sich unter Winkeln von 120° schneiden, sind also aus flüssigem ölartigen Leimtannat entstanden.

Beim Anstoßen bildet die feste Membran der Blase Falten oder die Blase platzt, der klare Inhalt steigt in der umgebenden Gerbsäurelösung in die Höhe und bildet einen Regen von zahllosen feinen flüssigen Teilchen, die sich zu zusammenhängenden mikroskopischen Blasen und größeren Schaumflocken vereinigen und mit positiver Photodromie an der Lichtseite der Trogwände festsetzen oder auf den Boden der Gerbsäurelösung herabfallen, dort wochenlang scheinbar unverändert bleiben und wohl aus derselben Substanz bestehen, wie die feste Membran der Bodenblasen, aus saurem Leimtannat. Das saure Leimtannat wird, wie alle Niederschläge, als flüssiger Niederschlag ausgefällt, da es nur so Schaumflocken bilden und an der Glaswand sich festsetzen kann, und wird später fest.

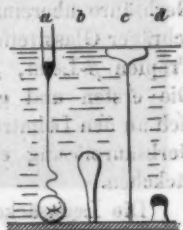


Fig. 141.

Die Bodenblasen können auch Kugelform (Fig. 141, a) annehmen, aus der umgebenden Gerbsäurelösung Wasser aufnehmen, mit Diffusion durch flüssig gebliebene Teile ihrer Hülle, und aufquellen, dadurch spezifisch leichter werden, aufsteigen (Fig. 141, b, c) und an der Oberfläche flache oder kugelförmige Blasen bilden, Fig. 142, a, b, c, gibt drei aufeinander folgende Formen dieser Oberflächenblasen.



Fig. 142.

Wurde der klare Inhalt der emporgestiegenen Blasen in einem hohlen Glasfaden aufgesogen, mit welchem die Membran an der Oberseite der Blase durchstoßen wurde, so gab die aufgesogene Flüssigkeit mit Eisenchlorid eine blauschwarze Tinte, weniger tief gefärbt, als die mit 5 proz. Gerbsäurelösung erhaltene. Die Flüssigkeit der Blasen oder Zellen enthält also merkliche Mengen Gerbsäure. Dies beweist die Unhaltbarkeit der alten Traubesehen Auffassung, nach welcher die Hülle der Säckchen oder Blasen eine Niederschlagsmembran von unlöslichem gerbsauren Leim sein sollte; ein Netz mit so engen Maschen, daß durch dieselben die großen Gerbsäureteilchen nicht hindurchschlüpfen könnten, wohl aber die kleinen Wasserteilchen (vgl. S. 24). Die Fäden mit länglichen oder kugelförmigen Anschwellungen aus klarem Leimtannat können mit dem Glasstab

aus der Gerbsäurelösung herausgezogen, in Wasser gehängt, von der anhängenden Gerbsäure befreit und getrocknet werden. Sie erhärten dann in 1—3 Tagen vollständig, zeigen unter dem Polarisationsmikroskop im allgemeinen keine Doppelbrechung, aber bei sehr starker Vergrößerung viele helle Pünktchen oder kleine Kristalle im dunklen Gesichtsfeld.

In dem schmalen Glastrog von $10 \times 10 \times 1$ cm wurden Gerbsäurelösungen verschiedener Konzentration mit 10—2 Proz. Gerbsäure übereinander geschichtet. In den Trog wurde ein schräger Glasstreifen eingesetzt, an dessen ganzer Länge kleine Tropfen β -Leim, getrennt voneinander, angetrocknet waren. Die ersten und größten Leimsäckchen oder Zellen bildeten sich an den Leimtropfen in 5proz. Gerbsäurelösung. In 10proz. Gerbsäurelösung erschienen etwas später viele kleine Leimsäckchen.

Die Leimsäckchen sanken in der umgebenden Gerbsäurelösung noch unter, wenn man ihr durch Zusatz von Zucker das spezifische Gewicht 1,06 gegeben hatte. Sie enthielten also mehr als 25 Proz. Leim.

5proz. Gerbsäurelösung ist also für die Entwicklung der Traubescen Zellen aus β -Leim am geeignetsten.

Die Bodenblasen (Fig. 140) haben kurz nach ihrer Entstehung Kugelgestalt oder die Form eines flachen Schwefelkohlenstofftropfens in Wasser, sind von einer Haut aus ölartigem Leimtannat bekleidet. In dieser Haut liegen flüssige Schaumwände, da man mit einer Nadel aus ihr Fäden ziehen kann. Bringt man diese Fäden auf einen Objektträger unter einem Deckglas mit untergelegten Deckglasstreifen in Wasser oder in 5proz. Gerbsäurelösung, so quellen sie auf, indem in ihrem Innern neue dicke dunkelbraune Schaumwände mit Randwinkeln von 120° entstehen. Das Wasser dringt mit Diffusion in das Innere des flüssigen Leimtannats ein, Inhalt und Wände der Schaumkammern werden durch Wasseraufnahme größer. Die Schaumkammern wachsen am Rande des Leimfadens schneller, als im Innern. Die ganze klebrige schaumige Leimmasse hat das Bestreben, unter dem Einfluß der wirkenden Oberflächenspannung Kugelgestalt anzunehmen, und einzelne kugelförmige Schaumflocken zu bilden. Fig. 143 a [Photographie] zeigt sehr schön einen solchen aufgequollenen Faden mit großen Rand-

zellen, von dem sich eine Schaumkugel abspalten will. Gleichzeitig bilden sich in den dicken dunkelbraunen Schaumwänden



Fig. 143a.

Aufgequollener Leimannat-faden.



Fig. 143b.

Aufgequollener Leimannat-flocken mit Kugeln und Randzelle.



Fig. 144.

Aufgequollener Faden mit zerstörten Randzellenwänden. α-Leim.

neue Blasen und aneinander hängende geschlossene Schaumkammern.

Bei dem Zusammenziehen zu kugelförmigen Schaumflocken bleiben die einzelnen Teile der klebrigen flüssigen Schaummasse durch dünne Fäden verbunden, die wieder aus aufquellenden Schaummassen bestehen, dabei sehr fein oder unsichtbar sein können und erst beim Aufquellen oder durch Anlagerung anderer Teilchen sichtbar werden. Fig. 149 b [Photographie] zeigt solche dünne Fäden von öltartigem Leimtannat. Die Schaummassen zeigen große Ähnlichkeit mit denen in Figg. 132 a u. 132 b § 98 dargestellten.

Wurden die aus der Hülle einer Bodenblase gezogenen Fäden von β -Leimtannat statt in Wasser in 17proz. β -Leimlösung gelegt, so bildeten sie im Laufe eines Tages unter dem Deckglas aneinander hängende Blasen und Schaumzellen von 0,25 mm, deren dicke braune flüssige Wände von 0,015 bis 0,03 mm unter Randwinkeln von 120° aneinander stießen, und



Fig. 145.

im Innern braune Kugeln und kugelförmige Schaumblasen mit braunen Wänden zeigten. In Fig. 145, a, b habe ich einige aneinander hängende Blasen gezeichnet, die aus dickwandigen Schläuchen entstanden und teilweise durch dünnere Schläuche verbunden sind.

§ 101. *Zellen aus wässerigen Lösungen von Gerbsäure und β -Leim.* Statt festen β -Leim in den schmalen Glastrog von $10 \times 10 \times 1$ cm mit 5proz. Gerbsäurelösung einzuführen, sich auflösen und Zellen aus Leimtannat bilden zu lassen, kann man auch Tropfen aus wässriger Lösung von β -Leim von einem Glasstab oder einer Pipette auf die Oberfläche der Gerbsäure tropfen lassen und bei diesen an der Oberfläche hängenden Leimtropfen die Zellenbildung beobachten.

Die Zellenbildung wird dann nicht durch die verschiedene Konzentration der aus festem Leim entstandenen Leimlösungen gestört. Das erste von öltartigem Leimtannat umhüllte Leimsäckchen hat die regelmäßige Gestalt eines hängenden Tropfens

und die Umbildungen der Zelle zeigen größere Regelmäßigkeit, als bei Leimtannatzellen aus festem β -Leim.

Ich brachte fünf Tropfen gleicher Größe von

wässriger Lösung von β -Leim	a	b	c	d	e
vom spezifischen Gewicht	1,010	1,017	1,023	1,035	1,050
mit dem Prozentgehalt	3,92	5,84	7,75	11,49	17,00

auf die Oberfläche einer 5proz. Gerbsäurelösung vom spezifischen Gewicht 1,019. 69 Tropfen hatten ein Volumen von 2 ccm. Jeder Tropfen würde eine Kugel von 3,81 mm Durchmesser gebildet haben.

Der Tropfen der leichtesten Leimlösung *a* schwebte an der Oberfläche der spezifisch schwereren Gerbsäurelösung als flache Blase, deren Volumen schnell zunahm und eine kugelförmige Blase von 3,8 mm Durchmesser bildete, ähnlich wie die Oberflächenblasen (Fig. 140, *a*, *b*, *c*). Diese Kugel sank herab, nahm also Gerbsäure auf und setzte sich auf dem Boden des Glastroges am Quecksilber fest und verwandelte sich in ein nach oben geschlossenes Säckchen, eine kolbenartige Bodenblase (Ballon), die langsam weiter nach oben wuchs, und mit Flüssigkeit von kleinerem spezifischen Gewicht als 1,019 gefüllt war (vgl. Fig. 141, *b*).

Aus den Tropfen der anderen β -Leimlösungen *b*—*e* bildeten sich kolbenartige Säckchen von 5 mm Höhe, die langsam herabsanken, ihr Volumen vergrößerten und durch einen dünnen Schlauch mit dem Rest des Leimtropfens an der Oberfläche der Gerbsäure in Verbindung blieben. Die Säckchen sanken um so schneller, der Verbindungsschlauch war um so länger, je schwerer die Leimlösung war. Aus dem Säckchen der Leimlösung *b* (1,017) entstand sehr bald, wenige Zentimeter unter der Gerbsäureoberfläche eine kugelförmige Blase von 3,8 mm Durchmesser, die einige Millimeter in der schwereren Gerbsäurelösung (1,019) emporstieg, kurze Zeit in einiger Entfernung von der Flüssigkeitsoberfläche schweben blieb und dann zu Boden sank. Die Blase war größer und schwerer



Fig. 146.



Fig. 147.

geworden, mußte also aus der umgebenden Flüssigkeit Gerbsäure und nicht Wasser aufgenommen haben. Die zu Boden gesunkene Blase verwandelte sich hier in eine kolbenartige Bodenblase, die mit spezifisch leichterer Flüssigkeit, als die umgebende Gerbsäurelösung gefüllt war, aber höher stand, als die analoge Bodenblase aus Leimlösung *a*.

Wurde eine größere Menge β -Leimlösung *b* an die Gerbsäuroberfläche gebracht, so entstand ein länglicher Sack mit Anschwellungen und Einschnürungen (Fig. 148, *a*), der nach 1—2 Minuten auf den Boden der Gerbsäure herabsank und dort kugelförmige Bodenblasen bildete.

Das Säckchen der β -Leimlösung *c* war zuerst mit klarer Flüssigkeit gefüllt, zeigte im oberen Teile eine glatte, nach unten konvexe kolbenartige Scheidewand und nach weiterem

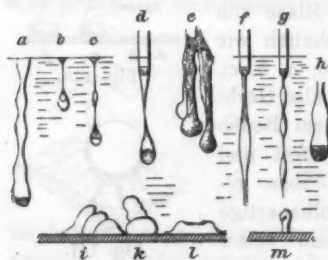


Fig. 148.

Aufquellen im oberen Teile viele feine Körnchen, die im Sonnenlicht sichtbar wurden (Fig. 148, *b*, *c*). Das Säckchen stand durch einen dünnen Schlauch mit dem Rest der Leimlösung an der Gerbsäuroberfläche in Verbindung, der auf der Mitte eine zylindrische Anschwellung von 8 mm Länge und 1 mm Durchmesser hatte.

Das später auf den Boden herabgesunkene Säckchen bildete auf dem Quecksilber einen flachen Tropfen mit glatter Oberfläche, von der Form eines flachen Chloroformtropfens in Wasser. An dem dünnen Verbindungsschlauch zwischen dem flachen Bodentropfen und dem Rest des obersten Leimtropfens waren mit einem Mikroskop zahlreiche kleine Anschwellungen oder Blasen zu erkennen.

Aus der β -Leimlösung *d* entstand in ähnlicher Weise, aber früher als aus Leimlösung *c*, ein flacher Bodentropfen mit glatter Oberfläche und einem Verbindungsschlauch mit größeren langgestreckten Anschwellungen, als bei Leimlösung *c*. Der Bodentropfen und die Anschwellungen vergrößerten ihr Volumen. Nach einiger Zeit hatte der Bodentropfen 6,2 mm Durchmesser und 2 mm Höhe (von Kuppe bis Bauch gemessen)

und war durch einen dünnen Schlauch mit zwei größeren eiertigen Anschwellungen von 2—3 mm Durchmesser und Höhe, sowie mehreren kleineren Anschwellungen mit dem Leimrest an der Gerbsäureoberfläche verbunden. Fig. 146, *a*, *b*, *c*, *d* gibt die verschiedenen Formen dieser Leimtannatzelle aus β -Leimlösung *d* in 5 proz. Gerbsäurelösung.

Aus der Wand der frisch entstandenen Säckchen oder Blasen ließen sich mit einer Nadel feine Fäden ziehen. Bei Berührung mit Wasser oder wässriger Lösung von Gerbsäure oder β -Leim entstanden im Innern dieser Fäden hohle Blasen oder aneinander hängende Schaumblasen mit flüssigen Wänden, welche die in § 98 beschriebenen Erscheinungen zeigten.

Ein Faden von der Wand einer Bodenblase aus Leimlösung *d* bildete unter einem Deckglas in Wasser vier Anschwellungen, welche mit kugelförmigen Blasen von 0,045 mm bedeckt waren. Die mit klarer Flüssigkeit gefüllten Blasen verdoppelten ihren Durchmesser in kurzer Zeit, indem durch die Hülle von öartigem Leimtannat Wasser in das Innere diffundierte. Zwischen Nicolschen Prismen erschien die Hülle doppeltbrechend, mit optischer Achse parallel dem Radius, wie bei Sphärokristallen. Nach einiger Zeit platzte ein Teil der Blasen und aus dem Faden wurden Gebilde mit 3 bis 5 aneinander hängenden Hohlkugeln.

§ 102. Öartiges Leimtannat aus α -Leim (Gelatine) hat ähnliche Eigenschaften wie das aus β -Leim hergestellte.

27 g trockene Gerbsäure, unter Umrühren in eine Lösung von 100 g α -Leim (gewöhnliche Gelatine) in 90 g Wasser bei 100° eingeführt, lösten sich langsam zu einer dunkelbraunen Faden ziehenden, bei gewöhnlicher Temperatur sehr klebrigen Flüssigkeit. Die Fäden bewiesen, daß in der zähen Flüssigkeit unsichtbare flüssige Schaumwände enthalten waren. Die Fäden waren in der Peripherie doppeltbrechend mit optischer Achse normal zur Oberfläche, quollen in Wasser mit Methylenblau schnell auf zu einer Schaummasse mit blauen Wänden.

Ein Tropfen dieses α -Leimtannats auf einem Objektträger unter einem Deckglas mit untergelegten Deckglasstreifen quoll in Berührung mit Wasser auf zu einer gallertartigen Masse mit einzelnen Luftblasen, deren Umgebung doppeltbrechend war und zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen das dunkle

Kreuz der Sphärokristalle zeigte. Bei weiterer Wasseraufnahme verschwand die Doppelbrechung und es entstanden rings um die Luftblase radiale Fäden einer öartigen braunen Flüssigkeit mit kugelförmigen Anschwellungen, die in wässriger Flüssigkeit in einem Ringe zwischen der dicken öartigen Hülle der Luftblase und einer ringförmigen Schaummasse mit dicken und dünnen Schaumwänden ausgespannt lagen (Fig. 147). Die radialen Fäden rissen allmählich und verwandelten sich in aneinander hängende Schaumblasen. Das Volumen der Blasen und Schaumzellen nahm zu, indem Wasser durch die öartigen Wände nach Innen diffundierte, bei den Schaumzellen am Rande schneller, als im Innern des Leimtannatropfens.

§ 103. *Zellen aus α -Leim (Gelatine), Tischlerleim, Hausenblase, Fischleim in Gerbsäurelösung.* Statt β -Leim kann man auch eingetrocknete Lösung von α -Leim (gewöhnlicher Gelatine), Tischlerleim, Hausenblase oder Fischleim mit dem Glasstab in die Gerbsäurelösung bringen oder in kleinen Stückchen auf der Flüssigkeitsoberfläche schwimmen lassen und damit Leimsäckchen und künstliche Zellen erhalten. Die Zellen entstehen dabei im allgemeinen langsamer als mit β -Leim, weil die Wände des Säckchens und des Schlauches durch die in ihnen reichlicher auftretenden flüssigen und festen Bänder und Fäden schwerer beweglich sind. Es ist dies mit den Resultaten des § 86 in Übereinstimmung, wonach in Gallerte aus α -Leim sich flüssige unsichtbare Lamellen abgeschieden haben und später fest geworden sind.

Durch diese festen Lamellen in den Wänden aus öartigem Leimtannat bilden sich auch mehr Falten in diesen Wänden. Die reine Tropfen-Kugel- und Zylinderform der flüssigen Wand wird umgewandelt in kolbenartige Formen (Fig. 148, e). Die länglichen, nach oben und unten spitzen Anschwellungen der Schläuche werden gestreckter (Fig. 139, g), haben größere Dimensionen und sinken langsamer, wie bei reinem β -Leim. Mehrere Anschwellungen an demselben Schlauch übereinander sind um so länger und dicker, je tiefer sie liegen (Fig. 148, g). So beobachtete ich beispielsweise an einem Schlauch aus α -Leim von 0,4 mm Durchmesser eine Anschwellung von 12 mm Länge und 1,08 mm Durchmesser in der Mitte. Die aus α -Leimtannat gezogenen Fäden quellen ebenso wie die aus

β -Leimtannat gezogenen in Wasser auf und zeigen dieselben Erscheinungen, bilden Blasen und zahlreiche zusammenhängende Schaumwände von klebrigem öltartigen Leimtannat im Innern des Fadens, welche geschlossene Schaumzellen umschließen. Die Randzellen quellen durch Wasseraufnahme schneller auf, als die Schaumzellen im Innern des Fadens. Durch längere Einwirkung des Wassers geht das öltartige Leimtannat in festes unlösliches Leimtannat über. Die Außenwand der Randzellen wird aufgelöst und verschwindet, die Seitenwände bleiben stehen als spitze feste Zacken (Fig. 144 [Photographie]) und die Hinterwände der Randzellen bilden eine dünne feste Haut (von saurem Leimtannat?), welche das Innere des Leimtannatfadens vor weiterer Einwirkung des Wassers schützt.

Bei Zellen aus *Tischlerleim* und Gerbsäure waren die Falten und festen Bänder in den flüssigen Wänden des öltartigen Leimtannats noch zahlreicher, das Leimtannat selbst noch dunkler gefärbt, als bei Gelatine. Die Anschwellungen des Verbindungsschlauches waren langgestreckt (Fig. 149, *b*) oder kugelförmig mit spitzen Enden, in deren unterem Teil sich dunkelbraunes öltartiges Leimtannat ansammelte und den Verbindungsschlauch verstopfte (Fig. 139, *f*). Die Schläuche sanken sehr langsam, höchstens 1 mm in 40 Sek. Einzelne Säckchen mit Anschwellungen und braunem öltartigen Leimtannat im unteren Teile erstarrten schon, ehe sie den Boden des Troges erreicht hatten (Fig. 148, *h*).

Nach vier Tagen hatten sich einzelne Schläuche mit Anschwellungen und gallertartigen gezackten Wänden gebildet, die ganz mit braunem Leimtannat gefüllt waren (Fig. 149, *a*), oder halb mit braunem Leimtannat gefüllte kugelförmige und elliptische Blasen, die in festgewordenen Schaumwänden einer steifen Gallerte hingen (Fig. 149, *c*). Die Bodenblasen waren erstarrt, ehe sie die von der Oberflächenspannung geforderte Kugelform erreicht hatten (Fig. 148, *i, k, l, m*).

Die zackigen Formen der Gallerte Fig. 149, *a* hatten große Ähnlichkeit mit den Metallsalzvegetationen von Nickelsulfat in Wasserglaslösung (Fig. 31, *a*, § 29).



Fig. 149.

Bei Zerstörung der mit leicht beweglicher Flüssigkeit gefüllten Bodenblasen im letzten Stadium der Zellenbildung aus α -Leim entsteht, wie bei β -Leim, in der Gerbsäurelösung ein Regen von festen Körnchen und Schaumflocken. Die letzteren bestanden, wie das Mikroskop bei starker Beleuchtung zeigte, aus kleinen Hohlkugeln, in deren Oberfläche viele Leimlinsen wie Stacheln verteilt waren, analog den Erscheinungen bei ölsauren Alkalien in Wasser.¹⁾

Bei Tropfen aus eingetrockneter Lösung von *Hausenblase* in 5proz. Gerbsäurelösung zeigten sich in der Wand des Leimsäckchens und der Schläuche sehr viele feine Linien und Kanäle. Die Blasenbildung war reichlicher, wie bei Leim und die flachen Tropfen aus öartigem Leimtannat hatten 0,75 bis 0,65 mm Höhe zwischen Kuppe und Bauch, oder eine Höhe und Oberflächenspannung, wie ich sie auch bei flachen Tropfen aus β -Leim und Gerbsäure beobachtet habe.

Bei *Fischleim* in Gerbsäure haben die Säckchen im ersten Stadium der Zellenbildung die in Fig. 149, *d* gezeichnete Gestalt. Die Schläuche bestehen oft aus mehreren konzentrischen Röhren oder vielen nebeneinander liegenden Röhren, und zerfallen später in zusammenhängende Hohlkugeln, oder einzelne Leimkugeln, oder kugelförmige Blasen. Die Leimkugeln fallen bei gleicher Größe mit verschiedener Geschwindigkeit, haben also verschiedenes spezifisches Gewicht. Die mit klarer Flüssigkeit gefüllten Bodenblasen scheinen von einer halbdurchsichtigen Haut bedeckt, aus der man mit einer Nadel Fäden ziehen kann, die sich in tuchähnliche Membranen verwandeln, von denen viele dünne Fäden nach unten sinken. Der Inhalt der hellen Bodenblasen bildet mit der Gerbsäure unlösliche Flocken, die unter dem Mikroskop aus kugelförmigen Blasen oder Stücken von Schaumwänden bestehend erscheinen.

Bringt man Stückchen α -Leim (Gelatine), Tischlerleim, Fischleim, welche lange trocken gelegen haben, mit Gerbsäurelösung zusammen, so bilden sich keine künstlichen Zellen. Aber nach 6—8 Tagen wird die Leimmasse am Rande weich und öartig, zieht Fäden und zeigt unter dem Mikroskop Hohlkugeln und Schaumwände, die doppeltbrechend sind.

1) G. Quincke, Wied. Ann. 53, p. 598 u. Taf. VIII, Fig. 8. 1894.

Es scheint, daß der Leim schwerer Wasser aufnimmt, wenn er lange eingetrocknet gelegen hat, und daß sich beim Auflösen des Leimes in warmem Wasser Leimhydrate bilden, die nach dem Eintrocknen noch bestehen bleiben. Aus diesem Leimhydrat werden dann schneller, als aus wasserfreiem Leim, die Leimlösung und das öltartige Leimtannat gebildet, welche bei der Zellenbildung eine so bedeutende Rolle spielen.

Bei unseren geringen Kenntnissen über die eigentliche Natur des Leimes und der Gerbsäure, auf die ich schon in §§ 86 und 92 hingewiesen habe, halte ich es nicht für ausgeschlossen, daß dieselben meist ein Gemisch zweier oder mehrerer chemischer Verbindungen sind.

§ 104. *Einfluß von Gallussäure und fremden Beimengungen auf die Bildung von Blasen, Schaumwänden und Traubeschen Zellen und auf die Oberflächenspannung des öltartigen Leimtannats.* Je nach der Art der benutzten Gerbsäure ist die Neigung Fäden zu ziehen, die Klebrigkeit des daraus entstandenen Leimtannats, und die Wachstumsgeschwindigkeit der Schaumwände verschieden. Kleine Mengen fremder Substanzen können Bildung, Beständigkeit, Klebrigkeit und Erstarren des öltartigen Leimtannats wesentlich beeinflussen.

Bringt man unter das Deckglas zu einem in Wasser aufgequollenen Faden von Leimtannat wässrige Lösung von Gallussäure ($\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{1000}$), so werden die Schaumwände, selbst wenn sie schon fest und brüchig sind, flüssig und leichter beweglich. Einzelne Schaumwände platzen. Es bilden sich größere Hohlkugeln und Schaummassen mit größeren Hohlräumen in der Leimtannatmasse, als ohne Gallussäure und dicke braune Scheidewände, in denen dann später von neuem kugelförmige Hohlräume oder hohle Kammern mit flüssigen Schaumwänden entstehen.

Aus Wasser mit Methylenblau speichern diese braunen Schaumwände den Farbstoff auf und werden unlöslich in Wasser. Zuweilen gelingt es, diese Schaumwände so zu trocknen und in Kanadabalsam einzulegen, daß die Schaumstruktur erhalten bleibt.

Sehr kleine Mengen Methylenblau können also das Aufquellen des Leimtannats bei Zutritt von Wasser und das Ent-

stehen neuer Schaummassen hindern, wie ich dies schon oben § 98 beschrieben habe.

In früher brauchbarer 5 proz. Gerbsäurelösung bildete β -Leim nach 6 Monaten keine Zellen oder Verbindungsschläuche mit Anschwellungen. Das ölarartige Leimtannat, welches entstand, war zu wenig klebrig, die Schläuche bildeten sich zu schnell.

Tropfen von β -Leimlösung mit $\frac{1}{600}$ Methylenblau gaben andere Zellen und Schläuche als Tropfen ohne Farbstoff in derselben Gerbsäure. Es bildet sich ein Schlierenstrom mit blauen Rändern und negativer Photodromie, während sonst die Flocken von Leimtannat in Gerbsäure positive Photodromie zeigten.

Wurde ein Glasfaden mit einzelnen an ihm angetrockneten Tropfen von β -Leim schräg in einen Glastrog von $10 \times 10 \times 1$ cm gestellt, in welchem kalt bereitete Lösungen mit 5, 3 und 2,5 Proz. reinem α -Tannin übereinander geschichtet waren, so entwickelten sich birnförmige Leimtannatzellen zuerst in der 4,5 proz. Tanninlösung, sanken langsam abwärts und stiegen,

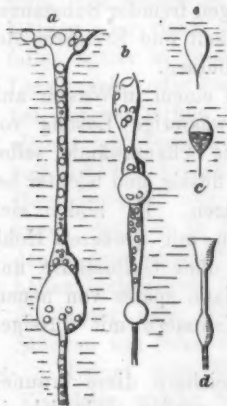


Fig. 150.

ohne den Boden des Glastroges berührt zu haben, nach $\frac{1}{2}$ oder 1 Stunde, wenn ihr Volumen größer und der Inhalt spezifisch leichter geworden war, in der Tanninlösung empor. Die aufsteigenden Blasen waren in 2,5 proz. Tanninlösung klar, in den anderen Tanninlösungen oben klar, unten mit weißlichen Massen gefüllt (Fig. 150 e, c). Bei Zusatz von Gallussäurelösung ($\frac{1}{30000}$) zur Tanninlösung werden die Blasen klar und ihre Hülle leichter beweglich. Der Inhalt der Blasen nimmt schneller an Volumen zu, als ohne Gallussäure, die kolbenartigen Blasen steigen an die Oberfläche der

Tanninlösung, breiten sich hier aus (Fig. 141, c) und platzen. Es bilden sich zahlreiche Teilchen und Flocken von saurem Leimtannat, die als Regen herabsinken und zickzackförmige Schichten bilden und in einzelnen horizontalen Schichten

längere Zeit schweben bleiben, wie sie auch bei Kaolin- oder Kieselsäuretrübungen (§§ 6, 31, 20) auftreten. An den schmalen Trogwänden waren die horizontalen Flockenschichten konvex, wie eine Quecksilberfläche. Wenn der dünne Glasfaden schräg in den Glastrog gestellt war, so lag über dem unteren Teil des Glasfadens ein flockenfreier Raum.

Bringt man auf eine ältere Bodenblase, die sich aus β -Leim in 5 proz. Tanninlösung gebildet hat, ein Körnchen feste Gallussäure, so quillt die Blase bald auf und wird höher.

Teilchen von β -Leimtannat in wässriger Lösung von Gallussäure ($1/130$) zeigten nach 4 Stunden Brownsche Molekularbewegung.

In 5 proz. β -Gerbsäure vom spezifischen Gewicht 1,0164, welche durch fünfständiges Kochen der Lösung von α -Gerbsäure in einem Kolben mit Rückflußkühler erhalten war, gab β -Leim auch hängende Tropfen und Schläuche, wie in 5 proz. Lösung von α -Gerbsäure. Aber das öltartige Leimtannat war bei β -Gerbsäure leichter flüssig unter sonst gleichen Bedingungen. Die Schläuche rissen, ehe sich die Anschwellungen ausgebildet hatten und wurden mit ihrem unteren Ende häufig nach der Lichtseite des Glastroges hingezogen.

Andererseits bleiben bei reiner α -Gerbsäure die oben beschriebenen Erscheinungen häufig aus, indem sich bloß ein Säckchen, oder ein Säckchen mit einem kurzen Schlauch und einer größeren Anschwellung bildet (Fig. 150, d), deren Wandsubstanz aus öltartigem Leimtannat so viele feste Lamellen enthält, daß sich kein langer Schlauch mit kugelförmigen Anschwellungen bilden kann.

Während die aus β -Leim entstandenen birnförmigen Blasen in 5 proz. Lösung von reinem α -Tannin schon nach 1 Stunde aufsteigen, stiegen sie in 5 proz. Lösung von gewöhnlicher Gerbsäure erst nach mehreren Tagen auf. Die Gerbsäurelösungen bildeten öltartiges Leimtannat mit Anschwellungen des Verbindungsschlauhes und flüssigen Zellwänden um so leichter, je besser die Gerbsäurelösung den elektrischen Strom leitete (§ 92). In warm bereiteter Tanninlösung bildeten sich die Anschwellungen und Zellen aus β -Leim schneller und mit spezifisch schwererem Inhalt aus, als in kalt bereiteter Tanninlösung. Die Zellen sanken in der ersteren schneller, als in der letzteren.

In 5 proz. wässriger Lösung von β -Tannin (das also längere Zeit auf 100° erhitzt war, § 92) bildete β -Leim birnförmige Zellen, die langsam herabsanken, mit kugeligen oder länglichen Anschwellungen auf dem Verbindungsschlauch.

Bei Zusatz von Gallussäurelösung ($\frac{1}{300}$) zu 5 proz. Tanninlösung bildete β -Leim Schläuche mit einer Reihe Hohlkugeln übereinander und von nahezu demselben Durchmesser, wie der Schlauch (Fig. 150, a, b). Es war ein ähnliches Gebilde, wie die leiterähnlichen Gebilde von Benzoylcholesterin, welche ich früher beschrieben habe.¹⁾ Nur waren bei letzterem die Blasen ein wenig größer geworden, als der Durchmesser des Schlauches, und hatten Querwände normal zur Schlauchwand gebildet.

Sollen Zellen und Anschwellungen des Verbindungsschlauches aus β -Leim in 5 proz. Gerbsäurelösung während einer Vorlesung in kurzer Zeit entstehen, so empfiehlt es sich, die Gerbsäurelösung unter Ersatz des verdampften Wassers längere Zeit zu kochen oder ein wenig Gallussäure in passender Menge zuzusetzen.

Eine kalt bereitete 5 proz. Lösung von reiner Gerbsäure (α -Gerbsäure) wurde durch 5 stündiges Kochen in β -Gerbsäure verwandelt. In der β -Gerbsäure bildeten sich aus einem an einen Glasstab angetrockneten Tropfen von β -Leim ein wenig klebriges öartiges Leimtannat und dadurch feine Fäden (Verbindungsschläuche) mit Anschwellungen. Bei Sonnenlicht setzten sich diese feinen Fäden an der Lichtseite des Glastroges fest, zeigten positive Photodromie.

1 Vol. β -Gerbsäure und 9 Vol. α -Gerbsäure gaben eine gute Mischung für die Ausbildung Traubescer Zellen aus β -Leim. Der flache Bodentropfen aus sehr klebrigem öartigen Leimtannat, der sich auf dem Quecksilber bildete, hatte 2,3 bis 2,6 mm Höhe (von Kuppe bis Bauch gemessen). Das spezifische Gewicht wurde nicht bestimmt. Nimmt man es aber wieder, wie in § 99, zu 1,20 und das der Gerbsäure zu 1,02 an, so würde die Oberflächenspannung für dieses Leimtannat an der Grenze mit dem Gemisch von α - und β -Gerbsäure 0,48—0,61 mg/mm gewesen sein, also doppelt so groß, wie bei den Messungen §§ 96 und 99.

1) G. Quincke, Wied. Ann. 53. p. 613 u. Taf. VII, Fig. 26. 1894.

Sehr kleine Mengen fremder Substanz ändern die Oberflächenspannung und Klebrigkeit des öltartigen Leimtannats, und damit die Entwicklung der Zellen und Schaumwände in erheblichem Maße.

§ 105. *Gerbung.* In § 97 wurde gezeigt, daß öltartiges Leimtannat in Wasser lange Zeit scheinbar ungeändert bleibt, indem sich eine dünne Schutzschicht von öltartigem Leimtannat oder unlöslichem sauren Leimtannat bildet, welches in merklicher oder unmerklicher Dicke die Leimmasse vor der weiteren Einwirkung des Wassers schützt.

Bei der Lederbereitung wird wahrscheinlich mit dem technischen Prozeß des Gerbens an der Oberfläche der tierischen Häute, der sogenannten Blöße, durch Einwirkung von Wasser und Luft öltartiges Leimtannat gebildet, das in dünnen Schichten von unmerklicher Dicke die Haut überzieht und vor weiterer Einwirkung des Wassers etc. schützt.

§ 106. *Typische Eigenschaften des Leimtannats. Quellung und Schrumpfung.* Konzentrierte Lösungen von Leimtannat werden bei starker Verdünnung mit Wasser durch Hydrolyse in unlösliches saures Leimtannat und Leimlösung gespalten, ähnlich wie konzentrierte Lösungen von ölsäuren Alkalien durch Einwirkung des Wassers in unlösliches saures Alkaliöleat und Lösung von freiem Alkali zerfallen (§ 96).

Leimtannat bildet mit Wasser eine dunkelbraune öltartige wasserarme Lösung *A* und eine hellbraune wasserreiche Lösung *B* mit Oberflächenspannung α_{AB} an der gemeinsamen Grenzfläche. Die verschiedene Färbung beider Flüssigkeiten erleichtert das Studium der Erscheinungen, welche von der Oberflächenspannung α_{AB} und deren Änderung abhängen.

Jede dieser Lösungen *A* und *B* enthält Wasser, Leim und Gerbsäure, aber in verschiedener Menge, wie die alkoholreichen und alkoholarmen wässerigen Salzlösungen *A* und *B* mit Oberflächenspannung in der gemeinsamen Grenzfläche (§§ 47—58).

Die wasserarme Leimtannatlösung *A* entsteht aus scheinbar homogener dunkelbrauner Flüssigkeit bei Zutritt von Wasser, ist ein flüssiger Niederschlag, der sich periodisch bildet und periodisch abscheidet aus der übersättigten wässerigen Lösung des Niederschlages als öltartige Flüssigkeit mit Oberflächen-

spannung gegen die umgebende wässrige Lösung (§ 23). Dieses wasserarme öltartige Leimtannat kann nach einiger Zeit erstarren, ähnlich den periodisch gebildeten und periodisch abgeschiedenen Niederschlägen von Ferrocyan kupfer, Ferrocyan-eisen etc. (§§ 22—28), von Silicaten (§§ 29—34) oder Calciumkarbonat (§§ 35—42); von öltartigen wässrigen Lösungen anorganischer und organischer Kolloide, wie Kieselsäure ohne und mit Alkali (§§ 63—72), Eisenoxydhydrat und Eisenoxychlorid (§§ 73—77), Arseniktrisulfid (§ 78), Schwefel (§ 79); wie Leim (§§ 85—87), Eiweiß (§§ 88—91), Gerbsäure (§§ 92 bis 93), Stärke (§ 94), wie alkalihaltige Ölsäure¹⁾ oder wie alkoholhaltige wässrige Salzlösungen (§§ 47—58).

Alle diese Substanzen bilden zum Teil bei Wasserverlust, zum Teil bei Wasseraufnahme Blasen und Schaummassen mit sichtbaren oder unsichtbaren Wänden, die aus dem flüssigen Niederschlag oder der öltartigen Flüssigkeit *A* bestehen.

Auch der Schaum bildet sich, wie der öltartige Niederschlag, periodisch.

Schaummassen mit flüssigen Wänden, die bei Wasseraufnahme ihr Volumen vergrößern und *aufquellen*, oder bei Wasserabgabe ihr Volumen verkleinern und *eingehen* oder *schrumpfen*, die bei kleiner oder unsichtbarer Größe der Schaumzellen *flüssige Gallerte* bilden, können zusammenfließen, indem die Wände aus öltartiger Flüssigkeit *A* zusammenfließen und der Zellinhalt von wässriger Flüssigkeit *B* zusammenfließt. Erstarren die Schaumwände aus öltartiger Flüssigkeit *A* — durch Kontakt oder Impfung mit schon erstarrter Substanz oder durch Wasserverlust oder Wasseraufnahme, oder durch Abgabe oder Aufnahme kleiner Mengen fremder löslicher Substanz, oder durch chemische Veränderungen —, so wird aus der *flüssigen Schaummasse* oder *flüssigen Gallerte* eine *feste Schaummasse* oder *steife Gallerte*.

Entstehen beim Aufquellen oder Schrumpfen Spannungen in den flüssigen oder festen Schaumwänden, so werden die Schaumwände oder Gallerte doppeltbrechend. Die Spannungen haben die Richtung der Schaumwände, stehen normal gegen die (feste oder erstarrte) Oberfläche der Schaummasse oder

1) G. Quincke, Wied. Ann. 53. p. 594—617. 1894.

Gallerte (vgl. Fig. 147), sind positiv beim Aufquellen und negativ beim Schrumpfen. Dementsprechend ist die Doppelbrechung der Schaumwände, Schaummassen und Gallerte, je nach Größe der Spannung, von wechselnder Größe. Sie kann negativ, oder positiv sein, hat aber immer die optische Achse normal zur Oberfläche.

Während des Aufquellens oder Schrumpfens werden die Schaummassen, unter dem Einfluß der Oberflächenspannung der Schaumwände, an der Außenseite abgerundet, haben das Bestreben, sich zu kugelförmigen Schaummassen zusammen zu ziehen. Andere Teile der flüssigen Schaummassen werden dabei zu sehr feinen oder unsichtbaren Fäden ausgezogen, deren Schaumzellen wieder durch Wasseraufnahme oder -abgabe ihr Volumen vergrößern oder verkleinern, die wieder aufquellen oder schrumpfen können.

Feste Schaummassen oder feste Gallerte können noch aufquellen oder schrumpfen, nachdem ihre Schaumwände wieder flüssig geworden sind und dem diffundierenden Wasser den Durchgang gestatten.

Die dunkelbraune Farbe der wasserarmen Leimtannatlösung *A* läßt das allmähliche Flüssigwerden der festen Schaumwände im Innern der erstarrten Gallerte gut erkennen, indem dabei der Randwinkel von 90° der festen Schaumwände in den Randwinkel 120° der flüssigen Schaumwände übergeht.

Je nach der Menge und Oberfläche der unsichtbaren flüssigen und festen Schaumwände zeigen die kolloidalen Lösungen von Kieselsäure (§ 81) oder Leimtannat (§ 96) verschiedene Viskosität.

Die mit ölartigen Niederschlägen bedeckten Schläuche bilden kugelförmige Querwände oder Anschwellungen und zerfallen in einzelne Hohlkugeln, in deren Wänden wieder Hohlinsen oder Schaummassen verteilt sind, bei alkalihaltiger Ölsäure, bei den Metallsalzvegetationen mit Ferrocyankalium und Wasserglas (§§ 22—34) oder Calciumkarbonat (§ 35), bei alkoholhaltigen wässrigen Salzlösungen (§ 49), beim Eintrocknen der oben erwähnten anorganischen und organischen Kolloide (§§ 63—80) und bei den Zellen und Verbindungsschläuchen von Leimtannat (§ 100).

Wechselt die Oberflächenspannung des frisch gebildeten

ölartigen Niederschlages *A* an der Oberfläche eines Strahles oder Schlauches, so wird die Oberfläche konkav an der Stelle mit größerer Oberflächenspannung (§ 23), der Schlauch bildet Wellenlinien oder Schraubenwindungen bei den Metallsalzevegetationen und allen oben erwähnten Substanzen, auch bei Leimtannat (§ 97, Fig. 132 b, bei *s*; § 99, Fig. 136, *e*, *f*).

Die Oberflächenspannung α_{AB} der Grenze der wasserarmen ölartigen Lösung *A* in der wasserreichen angrenzenden Flüssigkeit *B* hängt ab von der Zusammensetzung oder Konzentration der Lösungen *A* und *B*. Wird letztere durch Wasser oder eine Lösung *C* von geringerer oder größerer Konzentration ersetzt, so kann die Oberflächenspannung α_{AB} abnehmen oder zunehmen. Die Flüssigkeit *C* muß sich an der Oberfläche der ölartigen Lösung *A* in einer dünnen Schicht ausbreiten, wenn dadurch die ursprüngliche Oberflächenspannung der Oberfläche von *A* verkleinert wird. Gleichzeitig werden Ausbreitungswirbel erzeugt, welche die ölartige Flüssigkeit *A* in die wässrige Flüssigkeit *B* hereinreißen und Myelinformen oder Schaumflocken oder eine flüssige Emulsion oder Milch von Kugeln oder Blasen aus Flüssigkeit *A* in Flüssigkeit *B* bilden bei alkalihaltigen Ölen¹⁾, flüssigem Calciumkarbonat (§ 35); bei alkoholhaltigen Salzlösungen (§§ 50—52), Schwefel (§ 79) oder Leimtannat (§ 97).

Bei den Ausbreitungswirbeln der wässrigen Salzlösungen in Alkohol oder der alkalihaltigen Ölmassen in Wasser oder der ölartigen Leimtannatmassen in Wasser ist die in dünner Schicht ausgebreitete Flüssigkeit *C* durch Einwirkung des Wassers auf Bestandteile der ölartigen Flüssigkeit *A* gebildet worden, und besteht aus wasserreicherer Salzlösung (§§ 49—52) oder aus Seifenlösung²⁾ oder aus konzentrierter Leimlösung oder gerbsäurearmer Leimtannatlösung (§ 97).

Die Ausbreitungswirbel können einzelne Blasen und flüssige Schaumflocken zu größeren Schaumflocken vereinigen und mit positiver oder negativer Photodromie an die Wand kleben, wie bei der Klärung trüber Lösungen von Kaolin, Mastix, β -Eiweiß, Silber (§§ 1—18) oder der Gewinnung von kolloidalen

1) G. Quincke, Pflügers Archiv, 19. p. 136. 1879.

2) G. Quincke, l. c.

Kieselsäurelösungen durch Alkalien oder Kalksalze (§ 81), oder den Trübungen von flüssigem Calciumkarbonat (§ 40) oder den Flocken von saurem Leimtannat in Gerbsäure (§ 100).

Aber die Ausbreitungswirbel können auch umgekehrt die flüssigen Schaumwände eines Schaumes zerstören und Schaum mit größeren Kammern erzeugen, wie bei den Schaummassen von Mastixrübungen durch Kupfersulfatlösung (§ 7), den Schaumwänden von Arsentrisulfid durch verschiedene Salzlösungen (§ 78) und bei den Schaumwänden von Leimtannat durch Lösungen von Leim (§ 99) oder Gallussäure (§ 103).

Kleine Mengen fremder Substanz können die Erstarrung der ölartigen Schaumwände herbeiführen, wie bei den flüssigen Niederschlägen von Ferrocyan kupfer ein unbekanntes Agens oder bei den flüssigen Schaumwänden von Leimtannat das Methylenblau (§ 98), oder können umgekehrt schon erstarrte Schaumwände verflüssigen, wie Salzlösungen die Schaumwände von steifer Leimgallerte (§ 85) oder Gallussäure die festen Schaumwände von Leimtannat (§ 103).

Kleine Mengen fremder Substanz können also steife Schaummassen oder steife Gallerte mit festen Schaumwänden in flüssige Schaummassen oder flüssige Gallerte verwandeln, oder umgekehrt, und das Aufquellen oder Schrumpfen der Gallerte einleiten oder verhindern.

Anorganische und organische Kolloide zeigten dieselben Erscheinungen.

Dem früheren und dem jetzigen Assistenten am hiesigen physikalischen Institut, Hrn. Professor Dr. J. Precht und Hrn. Privatdozenten Dr. Rudolf Weber, spreche ich für die stets bereite und aufopfernde Unterstützung bei der Herstellung der Photographien für diese Untersuchungen meinen besten Dank aus.

Heidelberg, den 12. Oktober 1902.

(Eingegangen 9. Dezember 1902.)

4. Über ein Integral
der Gleichungen für die Wellenbewegung, welches
dem Dopplerschen Prinzip entspricht;
von Emil Kohl.

Die Begründung, welche Doppler¹⁾ dem von ihm aufgestellten Prinzip gegeben hat, gilt im wesentlichen noch heute als grundlegend. Doppler verwandte zur Ableitung desselben nicht die Gleichungen für die Wellenbewegung, sondern schöpfte sie aus der Betrachtung des Bewegungsvorganges, welcher sich am Orte des Beschauers abspielt, wenn sich das die Schwingungen einer vorhandenen Quelle fortpflanzende Mittel bewegt. Naturgemäß läßt sich hieraus überhaupt nur das periodische Glied dieser Bewegung, nicht aber auch die Amplitude, gewinnen. Diese Darstellung hat, ganz abgesehen von der geänderten Art und Weise, wie dieses Prinzip in der Regel angewendet wird, das Mißliche, daß der Beweis, ob die so gefundenen Ausdrücke auch wirklich mit den Bewegungsgleichungen des Mittels in Übereinstimmung stehen, also tatsächlich eine mögliche Bewegung beschreiben, nicht in voller

1) Ch. Doppler, Abhandl. d. Böhm. Gesellsch. d. Wissensch. 5. p. 294—306. 1847.

Besondere theoretische Untersuchungen über dieses Prinzip haben ferner E. Mach (Zeitschr. f. Mathematik u. Physik p. 120—126. 1861), W. Voigt (Nachr. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. in Göttingen aus dem Jahre 1887, p. 41—51), W. Michelson (Astrophys. Journ. 13. p. 192 bis 198. 1901) durchgeführt.

Strenge erbracht werden kann. Andererseits spielt aber gerade die Amplitude eine wichtige Rolle, wenn es sich um Aufgaben handelt, bei welchen die im Mittel vorhandene Energie in Betracht kommt. Aus diesem Grunde dürfte eine Ableitung des Dopplerschen Prinzipes, welche außer dem periodischen Gliede auch auf die Amplitude Rücksicht nimmt und sich auf die Gleichungen für die Wellenbewegung stützt, nicht überflüssig erscheinen. Was die Aufstellung der periodischen Funktion betrifft, so mußte auch hier, wie es ja in der Natur der Sache liegt, auf die Betrachtung des Vorganges näher eingegangen werden; dieser wird aber insofern anders aufgefaßt, als eine schwingende Quelle angenommen wird, welche sich in einem ruhend gedachten Mittel fortbewegt. Da sich unter diesem Gesichtspunkte die Entwicklungen vielfach von jenen Dopplers unterscheiden, konnte eine nähere Auseinandersetzung der geometrischen und rechnerischen Verhältnisse nicht vermieden werden.

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, einen genauen Ausdruck für die Komponenten der an einer bestimmten Stelle eines gegebenen Mittels vorhandenen Bewegung abzuleiten, wenn sich in demselben eine harmonisch schwingende Quelle mit der gleichförmigen Geschwindigkeit c geradlinig fortbewegt; von der Größe c soll angenommen werden, daß sie kleiner als die Fortpflanzungsgeschwindigkeit \mathfrak{B} einer Erregung in dem betreffenden Mittel sei. Für diese Aufgabe ist nötig, daß die Funktionen für die Komponenten nicht nur das periodische, die Phase der Bewegung kennzeichnende Glied, sondern auch die Amplituden in ihrer Abhängigkeit von der Entfernung der gewählten Stelle und der Quelle enthalten, ferner, daß sie den bekannten Gleichungen für die Wellenbewegung

$$(1) \quad \frac{d^2 u}{dt^2} = \mathfrak{B}^2 \Delta u, \quad \frac{d^2 v}{dt^2} = \mathfrak{B}^2 \Delta v, \quad \frac{d^2 w}{dt^2} = \mathfrak{B}^2 \Delta w$$

Genüge leisten. Diese Gleichungen können sowohl für die longitudinale wie auch für die transversale Schwingungsform als Differentialquotienten einer einzigen Funktion dargestellt werden, und zwar in der allgemeinsten, sich an die bekannte Hertz'sche Darstellung anschließenden Gestalt

$$(2) \left\{ \begin{array}{l} \text{a) } \left. \begin{aligned} u &= \sum_{i=1,2,\dots} A_i \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial^{m+n+p} \bar{V}}{\partial x^m \partial y^n \partial x^p}, \\ v &= \sum_{i=1,2,\dots} B_i \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial^{m+n+p} \bar{V}}{\partial x^m \partial y^n \partial x^p}, \\ w &= \sum_{i=1,2,\dots} C_i \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial^{m+n+p} \bar{V}}{\partial x^m \partial y^n \partial x^p}, \end{aligned} \right\} \text{ für longitudinale} \\ & \hspace{15em} \text{Schwingungen,} \\ \\ \text{b) } \left. \begin{aligned} u &= \sum_{i=1,2,\dots} A'_i \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial^p \bar{V}}{\partial x^p} - \sum_{i=1,2,\dots} C'_i \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial^n \bar{V}}{\partial y^n}, \\ v &= \sum_{i=1,2,\dots} B'_i \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial^m \bar{V}}{\partial x^m} - \sum_{i=1,2,\dots} A'_i \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial^p \bar{V}}{\partial x^p}, \\ w &= \sum_{i=1,2,\dots} C'_i \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial^n \bar{V}}{\partial y^n} - \sum_{i=1,2,\dots} B'_i \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial^m \bar{V}}{\partial x^m}, \end{aligned} \right\} \text{ für trans-} \\ & \hspace{15em} \text{versale} \\ & \hspace{15em} \text{Schwingungen,} \end{array} \right.$$

wobei \bar{V} der Kürze wegen für

$$\bar{V} = \sum_{k=0,1,\dots} a_k \frac{d^k V}{dt^k}$$

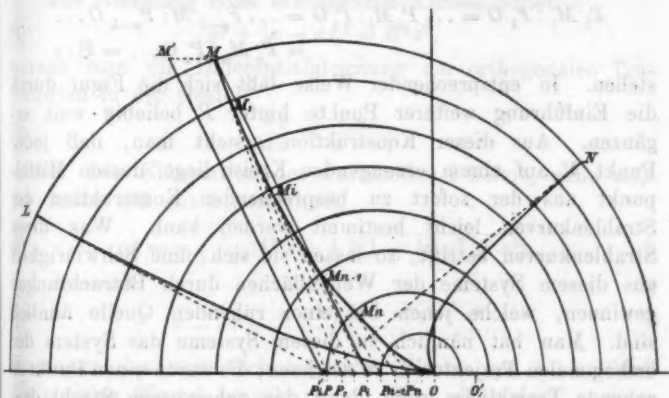
gesetzt wurde und V die Gleichung

$$(3) \quad \frac{d^2 V}{dt^2} = \mathfrak{B}^2 \Delta V$$

erfüllen muß. Die Aufgabe ist nunmehr die, für V eine Funktion zu finden, welche durch diese Gleichungen festgelegt wird und gleichzeitig auf die gleichförmige, geradlinige Fortbewegung der Quelle Rücksicht nimmt. Der zur Lösung eingeschlagene Weg ist rein synthetisch, insofern aus den Bedingungen der Aufgabe auf die Form derselben geschlossen werden wird. Diesem Untersuchungsgang entsprechend sind die Aussagen über die Gestalt der Phasenfunktion und der Amplitude, welche auf diesem Wege abgeleitet werden, zunächst hypothetischer Natur; aus der Tatsache, daß sie die Differentialgleichungen für die Wellenbewegung erfüllen, wird erst auf ihre wirkliche Geltung geschlossen werden.

Es werde also in der nachstehenden Figur eine mit gleichförmiger Geschwindigkeit geradlinig fortschreitende Quelle Q angenommen, welche harmonische Schwingungen von der Gestalt $\sin 2\pi t/\tau_0$ ausführt. Die Bahn der Quelle werde als X -Achse gewählt und jene Stelle O , wo sich Q zur betrach-

teten Zeit $t = 0$ befindet, als Koordinatenanfangspunkt angesehen. Die Quelle hat während ihrer Bewegung aus dem Unendlichen in jedem Punkte ihrer Bahn Veranlassung zu einer unendlich kurz dauernden Erregung gegeben, welche sich im Raume fortpflanzt. Man betrachte z. B. einen Punkt P der Bahn, welcher vor t Zeiteinheiten der Ort der Quelle war; dann hat sich die daselbst hervorgerufene Erregung während des Fortschreitens der Quelle bis zum Nullpunkt auf eine Kugeloberfläche fortgepflanzt, deren Mittelpunkt P und deren Halbmesser $\mathfrak{B}t$ ist. Es ist ja naheliegend anzunehmen, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Erregung in einem ge-



gebenen Mittel ganz unabhängig davon ist, ob die nächste Erregung an derselben oder an einer benachbarten Stelle stattfindet. Denkt man sich für alle Punkte der negativen Abszissenachse die entsprechenden Kugelflächen gezeichnet, so erhält man das System der von Q während der Zeit $t = -\infty$ bis $t = 0$ ausgesendeten Wellenflächen. Da die Bewegung in jedem Punkte eines Kreises, dessen Mittelpunkt in der X -Achse liegt und dessen Ebene auf ihr senkrecht steht, die gleiche ist, so kann man die Betrachtungen auf die Zeichenebene beschränken und die Ordinaten mit $\varrho = \sqrt{y^2 + z^2}$ bezeichnen. Was die Konstruktion der Wellenflächen betrifft, so hat man dabei in folgender Art vorzugehen, wobei in der Figur behufs Raumersparnis nur die obere Hälfte gezeichnet wurde. Es

werde z. B. der Punkt P als Ausgangspunkt gewählt und angenommen, daß t Zeiteinheiten verfließen, bis die schwingende Quelle von P nach dem Nullpunkt vorgerückt ist. Um P als Mittelpunkt beschreibe man einen Kreis, sodaß

$$PM:PO = \mathfrak{B}:c$$

ist; c/\mathfrak{B} wurde in der Zeichnung gleich $1/3$ gewählt. Den Zwischenraum PO teile man in eine beliebige Anzahl gleicher Teile (hier in acht Teile), welche durch $P_1, \dots, P_i, \dots, P_{n-1}, P_n$ gekennzeichnet sind. Von diesen Punkten als Mittelpunkten aus errichte man Kreise, deren Halbmesser zu den Abszissen in dem Verhältnisse

$$\begin{aligned} P_1 M_1 : P_1 O = \dots P_i M_i : P_i O = \dots P_{n-1} M : P_{n-1} O \dots \\ = P_n M_n : P_n O \dots = \mathfrak{B}:c \end{aligned}$$

stehen. In entsprechender Weise läßt sich die Figur durch die Einführung weiterer Punkte hinter P beliebig weit ergänzen. Aus dieser Konstruktion ersieht man, daß jeder Punkt M auf einem erzeugenden Kreise liegt, dessen Mittelpunkt aus der sofort zu besprechenden Konstruktion der Strahlenkurven leicht bestimmt werden kann. Was diese Strahlenkurven betrifft, so lassen sie sich ohne Schwierigkeit aus diesem Systeme der Wellenflächen durch Betrachtungen gewinnen, welche jenen bei einer ruhenden Quelle ähnlich sind. Man hat nämlich zu diesem Systeme das System der orthogonalen Trajektorien zu zeichnen; die durch einen Punkt M gehende Trajektorie stellt dann den scheinbaren Strahl dar, welcher von Q zu M geht; hierbei ist die Größe t als variabler Parameter anzusehen. Um z. B. in der vorliegenden Figur die Strahlenkurven zu erhalten, werde M mit P verbunden; die Verbindungsgerade MP schneidet den nächsten, aus P_i gezeichneten Kreis in einem Punkte M_1 , welcher wieder mit P_i durch eine Gerade verbunden werde; diese Konstruktion führe man bis zum letzten Kreise in unmittelbarer Nähe des Nullpunktes durch. Nimmt man die Anzahl der Teile als unendlich groß an, so erhält man eine stetige Folge von Punkten, deren Verbindungslinie die gesuchte Kurve ist. In der Figur wurde die Kurve in Form einer gebrochenen Geraden gezeichnet, um die Verhältnisse möglichst sinnfällig zu machen; der Gang im letzten Kreise ergibt sich aus dieser Konstruk-

tion nicht, sondern man müßte eigentlich die Zahl der Kreise gegen den Nullpunkt hin unbegrenzt wachsen lassen; dies wurde dadurch angedeutet, daß die Strecke innerhalb des letzten Kreises gebrochen und gegen den Nullpunkt hin geführt wurde. Aus dieser Konstruktion folgt sofort, daß man zu jedem Punkte M den erzeugenden Kreis erhält, indem man in dem Punkte M die Tangente an die durch ihn gelegte Strahlenkurve legt und ihren Schnittpunkt mit der Abszissenachse bestimmt.

Es werde nunmehr zur mathematischen Behandlung der Aufgabe übergegangen.

Die Gleichung eines erzeugenden Kreises lautet:

$$(4) \quad \rho^2 + (x - ct)^2 = \mathfrak{B}^2 t^2,$$

woraus man die Differentialgleichung der orthogonalen Trajektorien in der Gestalt

$$(5) \quad \frac{d\rho}{dx} = \frac{\rho}{x - ct}$$

erhält. Die Elimination des Parameters t liefert, wenn man die Größe c/\mathfrak{B} mit k bezeichnet,

$$(6) \quad ct = -\frac{1}{1-k^2} (k^2 x \pm k \sqrt{(1-k^2)\rho^2 + x^2}),$$

und demnach

$$(7) \quad x - ct = \frac{x + k \sqrt{(1-k^2)\rho^2 + x^2}}{1-k^2},$$

da wegen des wesentlich negativen Wertes von t hier bloß die positive Wurzel brauchbar ist. Man erhält so

$$(5') \quad \frac{d\rho}{dx} = \frac{(1-k^2)\rho}{x + k \sqrt{(1-k^2)\rho^2 + x^2}}.$$

Man führe die neue Unbekannte $u = x/\rho$ ein, sodaß man aus (5') die Gleichung für die Strahlenkurven in der Gestalt

$$(5'') \quad x \frac{du}{dx} = k u \frac{k u + \sqrt{(1-k^2) + u^2}}{u + k \sqrt{(1-k^2) + u^2}}$$

bekommt. Diese Gleichung liefert nach einigen einfachen Rechnungen den Ausdruck

$$(8) \quad x = \frac{C u}{k u + \sqrt{(1-k^2) + u^2}} [u + \sqrt{(1-k^2) + u^2}]^{\frac{1}{2k}}$$

als Gleichung der gesuchten Strahlenkurven. Die Konstante C ist etwa dadurch bestimmt, daß man einer bestimmten Kurve

die Bedingung auferlegt, durch einen gegebenen Punkt mit den Koordinaten x, ϱ zu gehen.

Man kann diese Strahlenkurven als scheinbaren Weg der von der Quelle gegen den Punkt M ausgesendeten Strahlen auffassen, wenn man berücksichtigt, daß sich ihre Form in jedem Zeiteilchen ändert und daß die scheinbare Geschwindigkeit auf ihr eine Funktion der Zeit und der Koordinaten ist. Gemäß den vorhergehenden Betrachtungen ergibt sich nämlich, daß die wahre Fortpflanzung der Bewegung von jeder einzelnen Stelle der Quelle zu M längs der betreffenden Verbindungsgeraden mit der konstanten Geschwindigkeit \mathfrak{B} stattfindet. Die Zeit, welche die Bewegung braucht, um z. B. von P nach M zu gelangen, ist demnach PM/\mathfrak{B} ; die scheinbare Geschwindigkeit muß daher so beschaffen sein, daß

$$\int_0^M \frac{dS}{\mathfrak{B}'} = \frac{PM}{\mathfrak{B}}$$

ist, worin dS das Bogenteilchen der Kurve OM , \mathfrak{B}' die scheinbare Geschwindigkeit in den einzelnen Kurvenpunkten darstellt. Hierbei muß wegen der stetigen Formveränderung der Strahlenkurven mit der Zeit die Größe PM nach Art der später zu entwickelnden Gleichung (10') als Funktion der Koordinaten x, ϱ so dargestellt werden, daß hierin die Zeit nicht mehr explizit vorkommt. Da jedoch die scheinbare Geschwindigkeit auf den Strahlenkurven nicht weiter verwendet werden wird, soll auf diese Rechnungen nicht weiter eingegangen werden.

Der Begriff Strahl ist hier zunächst rein geometrisch festgelegt und wurde auf dem Satze aufgebaut, daß bei gleichartigen Mitteln die Wellenflächen auf den Strahlen senkrecht stehen. Dieser Begriff hat jedoch eine auch reale Bedeutung; ein in M befindliches Auge versetzt nämlich den Ort der Quelle Q in jene Richtung, welche durch die Tangente an die Strahlenkurve im Punkte M dargestellt wird. Der scheinbare Ort der Quelle liegt daher zur Zeit $t = 0$ für alle Punkte des Kreises $(x - ct)^2 + \varrho^2 = \mathfrak{B}^2 t^2$ (z. B. für L, M, N) in dessen Mittelpunkt P , also an einer um die Strecke ct weiter nach

rückwärts gelegenen Stellung, eine Erscheinung, welche als Aberration bekannt ist.

Es soll jetzt zunächst die Form der Phasenfunktion für die Bewegung in M untersucht werden.

Wenn man sich die Punkte $P, P_1 \dots P_i \dots P_{n-1}, P_n \dots$ so gewählt denkt, daß die Phasen daselbst ganze Vielfache von 2π sind, so wird in diesen Punkten die Quelle jeweilig eine neue Schwingung beginnen. Entsprechend dem Begriffe der Wellenfläche werden diese Phasen nach den Zeiten

$$\frac{PM}{g}, \frac{P_1 M}{g} + \tau_0, \dots, \frac{P_i M}{g} + i\tau_0 \dots \frac{P_{n-1} M}{g} + (n-1)\tau_0, \\ \frac{P_n M}{g} + n\tau_0 \dots$$

bis zum Punkte M fortgeschritten sein, d. h. für diese Zeiten wird das Teilchen in M immer gerade eine neue Schwingung beginnen und für einen Augenblick in Ruhe sein. Wenn es nun erlaubt wäre, diese Betrachtung nicht bloß für die Punkte $P \dots P_n \dots$, welche den jeweiligen Schwingungsanfängen der Quelle Q entsprechen, sondern auf jeden Punkt der X -Achse, somit auf alle Phasen von Q , anzuwenden und wenn man ferner annehmen darf, daß sich die Phasenfunktion im Punkte M durch eine harmonische Funktion darstellen läßt, so wäre sie nach Unterdrückung eines willkürlichen Phasengliedes im Argumente durch

$$(9) \quad \sin \frac{2\pi}{\tau_0} \left(t - \frac{PM}{g} \right)$$

gegeben, worin ganz allgemein

$$(10) \quad PM = \sqrt{(x - ct)^2 + \rho^2}$$

ist. Hierbei bedeutet t die Zeit, welche verflossen ist, bis die Quelle von P nach dem Nullpunkt O des Koordinatensystems fortgeschritten ist.

Es ist jedoch zu erwägen, daß die gezeichnete Figur dem Falle entspricht, daß die Bewegung von P gerade nach M gelangt ist, während sich gleichzeitig die Quelle von P nach O bewegt hat; ferner wurde das Koordinatensystem so gewählt, daß sein Nullpunkt mit dem jeweiligen Orte der Quelle zusammenfällt. Das Bild der Wellenflächen und der Strahlenkurven ändert sich also in jedem Augenblicke, da die einzelnen

Abszissen wegen der Änderung des Nullpunktes Funktionen der Zeit sind. Will man nun etwa die Verhältnisse zu jener Zeit graphisch darstellen, während welcher die Bewegung des Punktes P_i nach M gelangt ist, so ist zu berücksichtigen, daß sich während derselben die Quelle um die Strecke

$$OO' = \left(\frac{P_i M}{\mathfrak{B}} - \frac{P_i \bar{M}_i}{\mathfrak{B}} \right) c = (P_i M - P_i \bar{M}_i) k$$

nach O' weiter vorwärts bewegt hat und daß der Halbmesser jedes Kreises hierbei um

$$\left(\frac{P_i M}{\mathfrak{B}} - \frac{P_i \bar{M}_i}{\mathfrak{B}} \right) \mathfrak{B} = P_i M - P_i \bar{M}_i$$

größer geworden ist. Hierbei bedeutet $P_i \bar{M}_i$ den (auf der Figur übrigens nicht weiter gezeichneten) Schnittpunkt von $P_i M$ und dem aus P_i mit dem Halbmesser $P_i \bar{M}_i$ errichteten Kreise. Geht man auf die anfangs erwähnte Konstruktion der Wellenflächen und Strahlenkurven zurück, ergibt sich leicht folgende Regel, um die Zeichnung für jede beliebige spätere Zeit t zu finden:

Man verschiebe die Mittelpunkte der einzelnen Kreise P einschließlich des Punktes O um die Strecke ct nach rückwärts und vergrößere jeden Halbmesser der zugehörigen erzeugenden Kreise um $\mathfrak{B}t$; desgleichen verschiebe man jeden Punkt M so in einer Parallelen zur X -Achse nach rückwärts, daß ϱ ungeändert bleibt, dagegen jede Abszisse in negativer Richtung um ct vergrößert wird. Die zwischen dem verschobenen Nullpunkte O und dem neuen Nullpunkt O' liegende Strecke OO' ist schließlich durch neue Kreise in der früher erwähnten Art zu ergänzen.

Wendet man diese Regel z. B. auf die in Frage stehende, vom Punkte P_i ausgehende Bewegung an, so hat man den Punkt P_i und ebenso M parallel zur X -Achse um die Strecke

$$OO' = (P_i M - P_i \bar{M}_i) k$$

nach rückwärts zu verschieben, wodurch man die neuen Punkte P'_i und M' erhält; wie sich sofort ergibt, ist

$$P'_i M' = P_i M.$$

Der Ausdruck (10) hat gemäß diesen Darlegungen die Unbequemlichkeit, daß darin nicht nur t , sondern auch x mit der Zeit veränderlich ist. Die Gleichung (4) liefert nun für jede gegebene Zeit, für welche eine bestimmte Figur gilt, eine

Bezieh
dieser
auf ei
Koord
gänzli
erzeug
ergibt
mehr
als si
Koord
S
Wert
(10')
sodaß
(9)
annim
ordin
werde
Legt
als f
späte
mit
Punk
Zeit
feste
(11)
Die
Verg
herv
die
dem
entf
der
schl
(9'')

Beziehung zwischen den Koordinaten x, ϱ des Punktes M und dieser Zeit t , da nach früheren Bemerkungen jeder Punkt M auf einem erzeugenden Kreise M liegt, dessen Mittelpunkt die Koordinaten $x - ct, 0$ besitzt. Man kann daher die Größe t gänzlich aus (10) eliminieren und so den Halbmesser PM des erzeugenden Kreises in x und ϱ allein ausdrücken. Hierdurch ergibt sich ein Ausdruck für PM , in welchem die Zeit nicht mehr explizit vorkommt, sondern implizit insofern enthalten ist, als sich jedes x mit t in dem mit der Quelle fest verbundenen Koordinatensystem stetig ändert.

Setzt man in Gleichung (10) für t den in (6) gefundenen Wert ein, so bekommt man

$$(10') \quad PM = \frac{kx + \sqrt{(1-k^2)\varrho^2 + x^2}}{1-k^2},$$

sod daß die Phasenfunktion demnach die Form

$$(9'') \quad \sin \frac{2\pi}{\tau_0} \left(t - \frac{kx + \sqrt{(1-k^2)\varrho^2 + x^2}}{(1-k^2)\mathfrak{B}} \right)$$

annimmt. Für die weiteren Untersuchungen soll das Koordinatensystem geändert werden, indem ein zweites verwendet werden wird, welches mit dem Punkte M fest verbunden ist. Legt man das in der beigegebenen Figur eingeführte System als festes zu Grunde, indem man die Koordinaten zu einer späteren Zeit auf dasselbe bezieht, bezeichnet man ferner mit x_0, ϱ_0 die auf dieses System bezogenen Koordinaten des Punktes M (also zur Zeit $t=0$), so erhält man für eine spätere Zeit t folgende Beziehungen zwischen den Koordinaten des festen und des beweglichen Systems:

$$(11) \quad \begin{cases} x = x_0 - ct, \\ \varrho = \varrho_0. \end{cases}$$

Die Richtigkeit dieser Gleichung ergibt sich unmittelbar durch Vergleichung der gezeichneten und der aus ihr für die Zeit t hervorgehenden Figur. Es ist hierbei aber zu bemerken, daß die Größe $x_0 - ct$ wesentlich positiv bez. negativ ist, je nachdem sich die Quelle dem Punkte M nähert oder sich von ihm entfernt, d. h., je nachdem sein Abszissenpunkt vor oder hinter der Quelle liegt. Führt man diese Werte ein, so erhält man schließlich als vermutliches periodisches Glied der Funktion

$$(9''') \quad \sin \frac{2\pi}{\tau_0} \left(t - \frac{k(x_0 - ct) + \sqrt{(1-k^2)\varrho_0^2 + (x_0 - ct)^2}}{(1-k^2)\mathfrak{B}} \right).$$

Hierin ist t von $t = -\infty$ bis $t = \infty$ unbeschränkt veränderlich. Es ist klar, daß man statt der Funktion \sin auch die Funktion \cos hätte wählen können.

Es handelt sich weiter darum, die wahrscheinliche Form der Funktion für die Amplitude zu bestimmen. Über diese liefert folgende Überlegung einen Aufschluß. Es werde vorausgesetzt, daß man die Lösung der Differentialgleichung (3) in der Gestalt der beiden partikulären Integrale

$$R \sin \frac{2\pi}{\tau_0} \left(t - \frac{S}{\tau_0} \right), \quad R \cos \frac{2\pi}{\tau_0} \left(t - \frac{S}{\tau_0} \right)$$

erhalten habe, worin τ_0 eine sonst beliebig zu wählende Konstante sei und R sowie S gewisse Funktionen von x_0, y_0, z_0, t bedeuten. Man kann sich nun die Frage stellen, welche physikalische Bedeutung der Wahl $\tau_0 = \infty$ entspricht. Es heißt dies offenbar, daß in diesem Falle die Schwingungen unendlich langsam vor sich gehen, bez. daß die Quelle keine Schwingungen ausführt, sondern bloß Zug- oder Druckkräfte auf das Mittel ausübt. Die partikulären Integrale nehmen dann die Form O, R an, d. h., wenn die Quelle bloß Zug- oder Druckkräfte ausübt, ohne Schwingungen auszusenden, stellt die Amplitude R für sich allein die Lösung der Gleichung (3) dar. Nun ist die Lösung für diesen Fall durch die Untersuchungen von Heaviside¹⁾, Lorentz²⁾, Morton³⁾ und anderen genau bekannt und spielt eine wichtige Rolle bei der Berechnung der elektrischen und magnetischen Kräfte, welche ein mit konstanter Geschwindigkeit geradlinig fortschreitendes geladenes Teilchen auf seine Umgebung ausübt. Die Amplitude erscheint dann nämlich in der Gestalt

$$(12) \quad R = \frac{1}{\sqrt{(1 - k^2) \varrho^2 + (x - \sigma t)^2}},$$

worin R der Gleichung

$$(13) \quad \Delta R = \frac{1}{\varrho^2} \frac{d^2 R}{d t^2} = k^2 \frac{\partial^2 R}{\partial x^2}$$

genügt.

1) O. Heaviside, Phil. Mag. 27. p. 324—339. 1889.

2) H. A. Lorentz, Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern, p. 35—39. Leiden 1895.

3) W. B. Morton, Phil. Mag. 41. p. 488—494. 1896.

Aus diesen Betrachtungen kann man schließen, daß die gesuchte Funktion V , welche zugleich den Bedingungen des Dopplerschen Prinzips entspricht, die Gestalt

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} V &= \frac{1}{\sqrt{(1-k^2)\varrho_0^2 + (x_0 - ct)^2}} \frac{\sin \frac{2\pi}{\tau_0}}{\cos \frac{2\pi}{\tau_0}} \\ &\quad \left(t - \frac{k(x_0 - ct) + \sqrt{(1-k^2)\varrho_0^2 + (x_0 - ct)^2}}{(1-k^2)\mathfrak{S}} \right) \end{aligned} \right.$$

besitzen wird.¹⁾

Es sei jedoch nochmals darauf aufmerksam gemacht, daß diese Entwicklungen nur dazu dienen, um die wahrscheinliche Form der Funktion V zu bestimmen, ohne daß sich natürlich aus ihnen die tatsächliche Geltung der Gleichung (14) beweisen läßt. Dies wird erst durch den Nachweis erzielt, daß dieser Ausdruck wirklich die Differentialgleichung (3) erfüllt, was im folgenden geschehen soll.

Es werde angenommen, daß V die Gestalt

$$V = R(\varrho_0, x_0 - ct) \frac{\sin \frac{2\pi}{\tau_0}}{\cos \frac{2\pi}{\tau_0}} \left(t - \frac{S(\varrho_0, x_0 - ct)}{\mathfrak{S}} \right)$$

besitzt, wobei

$$\varrho_0 = \sqrt{y_0^2 + z_0^2}$$

ist; x_0, y_0, z_0 seien die Koordinaten eines Punktes M in einem mit ihm fest verbundenen System, sodaß also die nach (2) gebildeten Abgeleiteten bei festgehaltenem x_0, y_0, z_0 die Schwingungskomponenten im Punkte M angeben sollen. Es ist nun vor allem zu beachten, daß

$$\frac{\partial}{\partial t} = -c \frac{\partial}{\partial x_0}$$

ist; unter Berücksichtigung dieser Beziehung liefert die Gleichung (3), wenn der Kürze wegen

$$\frac{2\pi}{\tau_0 \mathfrak{S}} = \mu, \quad \frac{2\pi}{\tau_0} \left(t - \frac{S(\varrho_0, x_0 - ct)}{\mathfrak{S}} \right) = \Omega$$

gesetzt wird,

1) Die leicht zu deutende Größe

$$\frac{\mathfrak{S}(1-k^2)\sqrt{\varrho_0^2 + (x_0 - ct)^2}}{k(x_0 - ct) + \sqrt{(1-k^2)\varrho_0^2 + (x_0 - ct)^2}}$$

tritt bei Doppler in einer anderen Form als scheinbare Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellenbewegung auf [l. c. p. 298, Gleichung (2)].

$$(15) \left\{ \begin{aligned} & \left\{ \Delta R - \mu^2 R \left[\left(\frac{\partial S}{\partial x_0} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y_0} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z_0} \right)^2 \right] \right\} \sin \Omega \\ & - \mu \left\{ 2 \left(\frac{\partial R}{\partial x_0} \frac{\partial S}{\partial x_0} + \frac{\partial R}{\partial y_0} \frac{\partial S}{\partial y_0} + \frac{\partial R}{\partial z_0} \frac{\partial S}{\partial z_0} \right) + R \Delta S \right\} \cos \Omega \\ & = \left\{ k^2 \frac{\partial^2 R}{\partial x_0^2} - \mu^2 R \left(1 + k \frac{\partial S}{\partial x_0} \right)^2 \right\} \sin \Omega \\ & - \mu \left\{ 2 \frac{\partial R}{\partial x_0} \left(1 + k \frac{\partial S}{\partial x_0} \right) k + R \frac{\partial^2 S}{\partial x_0^2} k^2 \right\} \cos \Omega. \end{aligned} \right.$$

Man kann dieser Gleichung genügen, wenn man festsetzt, daß die Koeffizienten von $\sin \Omega$ und $\cos \Omega$ für sich verschwinden sollen; man erhält so die beiden folgenden Gleichungen:

$$(16) \left\{ \begin{aligned} & \text{a) } \Delta R - k^2 \frac{\partial^2 R}{\partial x_0^2} - \mu^2 R \left[\left(\frac{\partial S}{\partial x_0} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y_0} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z_0} \right)^2 \right. \\ & \quad \left. - \left(1 + k \frac{\partial S}{\partial x_0} \right)^2 \right] = 0, \\ & \text{b) } 2 \left[\frac{\partial R}{\partial x_0} \frac{\partial S}{\partial x_0} + \frac{\partial R}{\partial y_0} \frac{\partial S}{\partial y_0} + \frac{\partial R}{\partial z_0} \frac{\partial S}{\partial z_0} \right] \\ & \quad + R \Delta S - 2 \frac{\partial R}{\partial x_0} \left(1 + k \frac{\partial S}{\partial x_0} \right) k - R \frac{\partial^2 S}{\partial x_0^2} k^2 = 0. \end{aligned} \right.$$

Betrachtet man die Gleichung (16a), so sieht man, daß sowohl das Glied ohne μ^2 wie auch jenes mit μ^2 für sich verschwinden muß, da sonst R und S von μ abhängig wären, was nach den vorhergegangenen Betrachtungen nicht der Fall ist. Nach (13) wird das Glied ohne μ^2 durch

$$R = \frac{1}{\sqrt{(1 - k^2) \varrho_0^2 + (x_0 - c t)^2}}$$

identisch Null; berücksichtigt man ferner die Beziehungen

$$\frac{\partial}{\partial y_0} = \frac{\partial}{\partial \varrho} \frac{y_0}{\varrho}, \quad \frac{\partial}{\partial z_0} = \frac{\partial}{\partial \varrho} \frac{z_0}{\varrho},$$

so überzeugt man sich leicht durch Ausrechnung, daß auch der Faktor von μ^2 für sich identisch verschwindet, wenn man

$$R = \frac{1}{\sqrt{(1 - k^2) \varrho_0^2 + (x_0 - c t)^2}},$$

$$S = \frac{k(x_0 - c t) + \sqrt{(1 - k^2) \varrho_0^2 + (x_0 - c t)^2}}{1 - k^2}$$

setzt; da die Rechnungen in keiner Weise eine besondere Besprechung verlangen, sollen sie nicht weiter durchgeführt werden.

Man kann das Ergebnis der Einsetzung von R und S in (16) dahin aussprechen, daß V die Gleichung (16a) erfüllt. Dergleichen überzeugt man sich durch Einführung der Funktionen R und S , bez. von V in die Gleichung (16b) ohne jede rechnerische Schwierigkeit, daß auch ihr durch die gewählte Form von V entsprochen wird. Da diese außerdem unmittelbar durch Verfolgung des Vorganges, welcher dem Dopplerschen Prinzipie zu Grunde liegt, entwickelt wurde, so muß der Ausdruck (14) als das diesem Prinzipie entsprechende Integral der Gleichung (8) aufgefaßt werden.

Die Lösung (14) soll zum Schlusse noch bezüglich ihrer wichtigsten Aussagen kurz erörtert werden.

Es sollen zuerst die Schwingungsvorgänge in einem Punkte der X -Achse besprochen werden, für welchen also $\varrho_0 = 0$ ist. Beachtet man gemäß der Bemerkung bei Gleichung (11), daß für Punkte hinter der schwingenden Quelle $x_0 - ct$ wesentlich negativ, für Punkte vor der Quelle aber wesentlich positiv ist, so erhält man im ersten Falle den periodischen Ausdruck in der Gestalt

$$(17a) \quad \frac{\sin \frac{2\pi}{\cos(1+k)\tau_0} \left(t + \frac{x_0}{\mathfrak{B}}\right)}{\cos(1+k)\tau_0},$$

während er im zweiten Falle die Form

$$(17b) \quad \frac{\sin \frac{2\pi}{\cos(1-k)\tau_0} \left(t - \frac{x_0}{\mathfrak{B}}\right)}{\cos(1-k)\tau_0}$$

annimmt. Diese Gleichungen drücken zunächst die von vornherein eingeführte Tatsache aus, daß die Fortpflanzung der Erregung sowohl in positiver wie in negativer Richtung mit der konstanten Geschwindigkeit \mathfrak{B} erfolgt.

Weiter kann man sich fragen, wo sich zu einer gegebenen Zeit t gleiche Schwingungszustände auf der X -Achse vorfinden. Dann muß offenbar

$$\frac{2\pi x_0}{(1+k)\tau_0 \mathfrak{B}} = 2\pi p \quad (p=1, 2, 3, \dots) \text{ für Punkte hinter der Quelle,}$$

$$\frac{2\pi x_0}{(1-k)\tau_0 \mathfrak{B}} = 2\pi q \quad (q=1, 2, 3, \dots) \text{ für Punkte vor der Quelle}$$

sein, wobei p und q ganze Zahlen darstellen. Die Entfernung zweier solcher Punkte x_0 und x_0' kann man dadurch berechnen, daß man in jeden dieser Ausdrücke die Werte $p+1$ und p ,

bez. $q + 1$ und q einsetzt und die Differenz eines solchen Wertepaares bildet; es ergibt sich

$$(18) \begin{cases} x'_0 - x_0 = (1 + k) \lambda_0 & \text{für Punkte hinter der Quelle,} \\ x' - x_0 = (1 - k) \lambda_0 & \text{für Punkte vor der Quelle.} \end{cases}$$

Die Differenzen $x'_0 - x_0$ stellen nun offenbar die Wellenlängen längs der X -Achse dar, da sie die Strecken angeben, innerhalb welcher sich derselbe Schwingungszustand wiederholt. Man erkennt, daß sie gegenüber der Wellenlänge λ_0 bei ruhender Quelle eine Änderung erfahren haben und für Punkte hinter der Quelle größer, für solche vor der Quelle kleiner sind.

Ferner läßt sich aus (17) leicht die Frage nach der Änderung der Schwingungsdauer für die Punkte der X -Achse ableiten. Man hat zu diesem Zwecke x_0 festzuhalten und zwei aufeinander folgende Werte für t zu suchen, für welche in dem betrachteten Punkte gleiche Phase herrscht. Die Betrachtungen können in derselben Weise wie früher durchgeführt werden und ergeben für die geänderte Schwingungsdauer τ'_0

$$(19) \begin{cases} \tau'_0 = (1 + k) \tau_0 & \text{für Punkte hinter der Quelle,} \\ \tau'_0 = (1 - k) \tau_0 & \text{für Punkte vor der Quelle.} \end{cases}$$

Statt zu sagen, daß sich ein Punkt hinter, bez. vor der schwingenden Quelle befindet, kann man auch sagen, daß sich die Quelle von dem Punkte entfernt, bez. sich ihm nähert.

Die Gleichungen (18) und (19) stellen das Dopplersche Prinzip in der bekannten, gewöhnlich angewendeten Form dar, wobei nämlich Punkte in Betracht gezogen werden, welche in der Bahn der Quelle selbst liegen.

Endlich mögen noch die Verhältnisse für einen beliebigen Punkt M des Mittels erörtert werden. Die periodische Funktion kann in diesem Falle in der Form

$$(20) \quad \frac{\sin}{\cos} \frac{2\pi}{(1 - k^2) \tau_0} \left(t - \frac{k x_0 + \sqrt{(1 - k^2) \rho_0^2 + (x_0 - c t)^2}}{2} \right)$$

geschrieben werden. Die veränderte Schwingungszahl τ'_0 wird gefunden, indem man bei festgehaltenem x_0 , ρ_0 zwei aufeinander folgende Werte t' , t sucht, bei welchen sich das Argument der Sinusfunktion um 2π unterscheidet; die Differenz $t' - t$ liefert

die gesuchte Größe τ_0' . Die Gleichung (20) ergibt hierfür die Beziehung

$$(21) \left\{ t - t - \frac{1}{g} (\sqrt{(1-k^2)\varrho_0^2 + (x_0 - ct)^2} - \sqrt{(1-k^2)\varrho_0^2 + (x_0 - ct)^2}) \right. \\ \left. = (1-k^2)\tau_0. \right.$$

Das Ergebnis ist einer einfachen Darstellung fähig, wenn die Entfernung des Punktes M von P , bez. O , so groß ist, daß die Quadrate und höheren Potenzen des Verhältnisses der während einer Schwingungsdauer τ_0 von der Quelle zurückgelegten Strecke $c\tau_0$ zu einer Entfernung gegenüber der ersten Potenz vernachlässigt werden können; in diesem Falle liefert die Taylorsche Reihenentwicklung

$$(22) \quad \tau_0' \left(1 + k \frac{x_0 - ct}{\sqrt{(1-k^2)\varrho_0^2 + (x_0 - ct)^2}} \right) = (1-k^2)\tau_0,$$

und daraus folgt

$$\tau_0' = (1+k^2)\tau_0 \frac{k(x_0 - ct) + \sqrt{(1-k^2)\varrho_0^2 + (x_0 - ct)^2}}{x_0 - ct},$$

ein Ausdruck, welcher mit dem von Doppler gefundenen übereinstimmt.

Schließlich soll noch auf zwei Folgerungen aus den bisherigen Rechnungsergebnissen hingewiesen werden.

Denkt man sich die Quelle vom Unendlichen her kommend ins Unendliche hin sich fortbewegen und betrachtet man einen Punkt M , welcher im Endlichen liegt, so erkennt man leicht, daß die Schwingungsdauer daselbst während der Zeit $t = -\infty$ bis $t = \infty$ stetig von $(1+k)\tau_0$ auf $(1-k)\tau_0$ sinkt. Der Sinnesindruck entspricht daher nicht mehr jenem einer harmonischen Schwingung, sondern jenem eines Schwingungsspektrums, da die mathematische Form der periodischen Funktion eine Fouriersche Reihenentwicklung zwischen den Grenzen $t = -\infty$, $t = \infty$ zuläßt. Eine solche Quelle würde daher, um bei einer sehr schnellen Bewegung derselben ein drastisches Beispiel in die Sprache der Optik zu übersetzen, bei genügend hoher Schwingungszahl zunächst etwa eine violette Spektrallinie erzeugen, diese Linie würde sich im Verlaufe der Zeit allmählich zu einem Streifen verbreitern, welcher, je nach der Größe von k mehr oder minder verwaschen, stetig gegen das rote Ende hin vorrückt, um schließlich etwa in eine rote Spektrallinie

überzugehen. Es bietet keine Schwierigkeit, diese Verhältnisse auf jede andere Form der Schwingungswahrnehmung sinngemäß zu übertragen.

Gleichzeitig ersieht man, daß die Schwingungen des Punktes in M nicht mehr wie bei einer ruhenden Quelle in geraden Linien vor sich gehen, sondern daß das Teilchen in M eine im allgemeinen komplizierte Kurve beschreibt, wie sich dies aus den Ausdrücken (2) für die Amplituden der Bewegung leicht ergibt.

Die Gleichungen (7) und (10') lassen eine interessante Umformung des Ausdruckes (14) zu, welche die physikalische Bedeutung desselben näher beleuchtet. Wenn man nämlich die Differenz $PM - k(x - ct)$ bildet, so ist dieselbe gleich $\sqrt{(1-k^2)\rho^2 + x^2}$, wie eine einfache Ausrechnung zeigt. Demnach läßt sich (14) auch in der Gestalt

$$(14') \quad \left\{ \begin{aligned} V &= \frac{1}{PM \left[1 - k \frac{x - ct}{PM} \right]} \frac{\sin 2\pi}{\cos \tau_0} \left(t - \frac{PM}{\mathfrak{B}} \right) \\ &= \frac{1}{r \left(1 - \frac{c}{\mathfrak{B}} \cos \theta \right)} \frac{\sin 2\pi}{\cos \tau_0} \left(t - \frac{r}{\mathfrak{B}} \right) \\ &= \frac{1}{r \left[1 - \frac{v(\hat{r}c)}{\mathfrak{B}} \right]} \frac{\sin 2\pi}{\cos \tau_0} \left(t - \frac{r}{\mathfrak{B}} \right) \end{aligned} \right.$$

schreiben. Es werde die Zeit von jenem Augenblicke an gezählt, wo die Quelle im Punkte O angelangt ist; dann bedeutet r den Abstand des Punktes M von jenem früheren Orte der Quelle, den sie vor jener Zeit eingenommen hat, innerhalb welcher die Wellenbewegung von diesem Orte nach M und die Quelle gleichzeitig bis zu ihrer gegenwärtigen Lage fortgeschritten ist; θ stellt den Winkel zwischen der Fortschrittsrichtung der Quelle und der Richtung von r dar, und $v(\hat{r}c)$ ist daher die Projektion der Geschwindigkeit c auf die Richtung von r . Man fasse nun die Schwingung als einen elektromagnetischen Vorgang auf und berücksichtige den Ausdruck

$$V = \frac{1}{r} \frac{\sin 2\pi}{\cos \tau_0} \left(t - \frac{r}{\mathfrak{B}} \right),$$

wenn die Quelle in Ruhe ist. Die Amplitudenfunktion $1/r$ ist in diesem Falle das elektrostatische Potential eines elektrischen

Teilchens von der Masse 1, bezogen auf den Punkt M . Wie man sieht, gilt auch bei bewegter Quelle eine ähnliche Beziehung, nur tritt als Wirkungsfunktion des bewegten Teilchens der leicht zu deutende Ausdruck

$$V(r_0 = \infty) = \frac{1}{r \left[1 - \frac{v(\hat{r})}{c} \right]}$$

auf. Diese Form der Wirkungsfunktion hat zuerst Wiechert¹⁾ in weit größerer Allgemeinheit entwickelt und später Levi-Civita²⁾ weiter behandelt.

Wien, im Januar 1903.

1) E. Wiechert, Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles, série II. 5. p. 549—573. 1900.

2) T. Levi-Civita, Annales de la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse 4. 1^{re} fascicule, p. 1—44. 1902.

(Eingegangen 14. Januar 1903.)

5. Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Kristallen mit elektrischen Wellen; von W. Schmidt.

(II. Abhandlung.)

Bei festen Körpern, die eine Dielektrizitätskonstante größer als die vom Wasser ($\epsilon = 81$) haben, konnte man mit der in diesen Annalen¹⁾ beschriebenen Methode nur indirekt und ziemlich umständlich die Dielektrizitätskonstante bestimmen. Bei Kristallen nun, die in zwei Richtungen eine Dielektrizitätskonstante kleiner als 81 haben, ist es unter Umständen möglich, die Dielektrizitätskonstante in der dritten Richtung auf ziemlich einfache Weise zu ermitteln.

Sind die Dielektrizitätskonstanten eines Kristalles gleich ϵ_a , ϵ_b , ϵ_c , so wird ein aus dem Kristall mechanisch hergestelltes feines Pulver sich wie ein homogener Körper verhalten. Das Pulver besteht nämlich aus sehr vielen sehr kleinen — praktisch unendlich vielen unendlich kleinen — Teilchen, die nach allen möglichen Richtungen orientiert sein werden. Da nun keine bestimmte Richtung bevorzugt ist, sondern der größten Wahrscheinlichkeit nach in jedem Punkte des Pulvers alle Richtungen gleichmäßig vertreten sind, so wird eine mittlere Dielektrizitätskonstante resultieren, die sich aus der Auswertung des folgenden über den Kugeloktanten zu nehmenden Integrals ergibt:

$$(1) \quad \epsilon_m = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \epsilon \cos \varphi \, d\varphi \, d\omega,$$

wo φ die Breite, ω die Länge in Kugelkoordinaten bedeutet und ϵ nach früherem (I, p. 935) gegeben ist durch:

$$(2) \quad \epsilon = \epsilon_a \cos^2 \alpha + \epsilon_b \cos^2 \beta + \epsilon_c \cos^2 \gamma.$$

1) W. Schmidt, Ann. d. Phys. 9. p. 919. 1902; fortan mit I zitiert.

Drückt man α, β, γ , die Winkel der Kristallhauptachsen mit einer beliebigen, im Pulver festliegenden Geraden, durch φ und ω aus:

$$\cos \alpha = \cos \varphi \cos \omega, \quad \cos \beta = \cos \varphi \sin \omega, \quad \cos \gamma = \sin \varphi,$$

und setzt man den Wert für ϵ in Gleichung (1) ein, so ergibt sich:

$$(3a) \quad \epsilon_m = \frac{\epsilon_a + \epsilon_b + \epsilon_c}{3}$$

bez. für einachsige Kristalle:

$$(3b) \quad \epsilon_m = \frac{2\epsilon_{\perp} + \epsilon_{\parallel}}{3}$$

Aus diesen Gleichungen folgt unmittelbar, daß, wenn ϵ_m und zwei bez. eine Größe der rechten Seite bekannt sind, die dritte bez. zweite leicht auszuwerten ist.

Um zunächst zu zeigen, daß sich Pulver kristallisierter Substanzen bei unseren Untersuchungen wirklich wie homogene Körper verhalten, wurden Abfälle früher untersuchter Schnitte mechanisch möglichst fein gepulvert und in genau derselben Weise wie die Kristallplatten untersucht, d. h. das Pulver mit den Eichflüssigkeiten in ein auf I, p. 922 abgebildetes Kölbchen gefüllt. Es zeigte sich nun, daß die Punkte der Kurve *B* (I, p. 920, Fig. 2) ebenso regelmäßig wie bei Kristallplatten gefunden wurden, wenn man nur darauf achtete, daß das Pulver jedesmal in genau derselben Weise in das Kölbchen gefüllt wurde. Am praktischsten erwies sich, wenn man erst in das Kölbchen die Eichflüssigkeit füllte und dann das Pulver in einem feinen Strahl hineinfallen ließ und ein regelmäßiges Sedimentieren durch Aufklopfen des Kölbchens auf die Tischplatte beförderte. Nach der Messung schüttete man das nasse Pulver auf ein Uhrgläschen, trocknete es auf diesem sorgfältig und legte dann einen weiteren Punkt der Kurve *B* fest. — Unvorteilhaft war es, erst das Pulver in das Kölbchen zu füllen und dann Flüssigkeit zuzugießen, weil sich so nur schwierig die kleinen Luftbläschen entfernen ließen. Ebenfalls genügte es nicht, nach einer Messung das nasse Pulver mehrere Male mit der neuen Flüssigkeit durchzuspülen; denn immer blieb dann noch so viel von der erst gebrauchten

Mischung zurück, daß der so festgelegte Punkt sich zu weit von der Kurve *B* der Fig. 2 entfernte.

Untersucht wurden auf diese Weise *Baryt I* und *Cölestin II* (I, p. 933, Tab. 3). Es ergab sich:

	ϵ_{∞} gefunden	ϵ_{∞} berechnet
Baryt I	9,4	9,2
Cölestin II	11,4	11,5

Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist der Genauigkeit der Methode entsprechend kleiner als 3 Proz. (I, p. 921).

Nachdem so nachgewiesen war, daß die Dielektrizitätskonstante eines Kristallpulvers wirklich der Mittelwert aus den Dielektrizitätskonstanten in Richtung der Symmetrieachsen ist, wurde Pulver von *Pyromorphit* untersucht, der in der einen Richtung eine Dielektrizitätskonstante größer als 81 besitzt. Leider waren von den untersuchten Schnitten (I, p. 932, Tab. 2) keine Abfälle mehr vorhanden, wohl aber noch Material vom selben Fundort (Zschopau), das freilich nicht so rein wie das erst benutzte war. Es ergab sich:

$$\epsilon_{\infty} = 47,5,$$

also, wenn man nach früherem

$$\epsilon_{\perp} = 26$$

setzt, aus Gleichung (3b):

$$\epsilon_{\parallel} = 90,5.$$

Dieser Wert ist kleiner als der ursprünglich angegebene ca. 150. Letztere sollte jedoch, wie dort betont (I, p. 930), mehr den Charakter einer Größenordnung haben; außerdem war, wie bereits gesagt, das Material nicht völlig rein, und es ist wohl anzunehmen, daß für völlig reines Material die Konstante etwas größer ausfällt. — *Pyromorphit* von anderem Fundort (Ems), die Schnitte aus einem kleinen, aber sehr klaren Kristall von helllila Farbe herausgeschnitten, ergab die Konstante:

$$\epsilon_{\perp} = 24.$$

ϵ_{\parallel} fand sich ebenfalls größer wie 81, jedoch offenbar etwas kleiner als ϵ_{\parallel} beim untersuchten Kristall aus Zschopau. Der untersuchte Schnitt \perp zur Achse war leider zu klein, um eine genauere Bestimmung nach der I, p. 926 angegebenen Methode

vorzunehmen; auch war nicht genügend Material vorhanden, um das Pulver untersuchen zu können. Anderer Pyromorphit aus Ems, der in stengligen, traubenförmigen Aggregaten kristallisiert und offenbar mit Cerussit untermischt und überhaupt nicht sehr rein war, hatte als Pulver untersucht, die Konstante:

$$\epsilon_m = 38.$$

Die ziemlichen Verschiedenheiten in den Dielektrizitätskonstanten erklären sich auch durch die wechselnde chemische Zusammensetzung dieses Mineralen.

Die Methode, die Dielektrizitätskonstante eines Kristalles in einer Richtung aus den Dielektrizitätskonstanten in den beiden anderen Richtungen und aus der Dielektrizitätskonstante des Pulvers zu bestimmen, wird sich auch bei solchen Mineralien vorteilhaft anwenden lassen, von denen Schnitte in bestimmter Richtung schwer oder gar nicht herzustellen sind. So gibt es doch viele Mineralien, die nur in dünnen Tafeln oder Platten kristallisieren. Man kann dann von solchen unter Umständen direkt einen natürlichen Kristall untersuchen, ohne ihn vorher bearbeiten zu müssen, und dann aus der Dielektrizitätskonstante des Pulvers die zweite bez. dritte Konstante des Kristalles bestimmen. Und auch bei seltenen regulären Kristallen und bei chemischen Produkten wird sich zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante vorteilhaft Pulver anwenden lassen, da einesteils nicht viel davon nötig ist (bei den hier benutzten Kondensatoren etwa $\frac{3}{4}$ ccm; doch hindert ja nichts, noch kleinere Kondensatoren zu benutzen), andernteils ein Pulver viel leichter als eine Platte zu beschaffen ist. Freilich sind auf jeden Fall Platten vorzuziehen. Einesteils ist die Untersuchung von Pulvern bedeutend zeitraubender. Namentlich wenn man viele Platten zu untersuchen hat, kann man durch eine flüchtige Vorbestimmung die ungefähren Werte der Dielektrizitätskonstante festlegen und dann gleich drei bis fünf Platten mit denselben Kőlbchenfüllungen untersuchen. Andernteils ist die Kurve *B* zur Kurve *A* (vgl. I, p. 920, Fig. 2) bei genügend dicken Platten steiler geneigt als bei Pulvern. Der Schnittpunkt α läßt sich also im ersteren Fall sicherer und aus weniger Beobachtungen bestimmen (vgl. I, p. 921).

Dielektrizitätskonstanten von Elementen.

Unter den Hauptresultaten der Abhandlung I war angeführt, daß *Schwefel* allein von den untersuchten Kristallen die sogenannte Maxwellsche Regel $\epsilon = v^2$ befolgt. Es ist dies vielleicht eine etwas ungenaue Ausdrucksweise; besser hieße es, daß beim Schwefel allein der Brechungsindex für unendlich lange Wellen sich aus den Brechungsindizes im Bereich der sichtbaren Strahlen ohne die Annahme von Absorptionsstreifen im Ultrarot mit Hilfe der üblichen Dispersionsformeln berechnen läßt. Nun ist auffallend, daß Schwefel das einzige *Element* unter den untersuchten Kristallen ist. Es fragt sich deshalb, ob wohl auch die anderen Elemente so einfache Verhältnisse zeigen.

Vor allem werden uns hier die kristallisiert auftretenden Elemente interessieren. Es kommen außer *Bor*, von dem zur Untersuchung geeignete Präparate nicht vorlagen, und dem bereits besprochenen *Schwefel* (rhombisch) eigentlich nur *Kohlenstoff* als *Diamant*, *Phosphor* in seiner *gelben* Modifikation (beide regulär) und *Jod* (rhombisch) in Betracht. Auch das *glasige Selen* (amorph) könnte man eventuell mit hierher rechnen.

Von *Diamant* war ein dünner Splitter von ca. 4—5 mm Durchmesser vorhanden, der, wie später Gelbbleierz und Brookit, in einem Kondensatorkölbchen untersucht wurde ähnlich denen, wie sie Coolidge¹⁾ beschrieben hat.²⁾ Dieses Kölbchen hatte den Vorteil, daß sich die Platinplatten (*pp* in der Fig. 3 l. c.) möglichst dicht an die Kristallplatten heranbiegen ließen. Freilich mußte man bei jeder Bestimmung sich der zeitraubenden Festlegung einer neuen Eichkurve *A* (I, p. 920, Fig. 2) unterziehen.

Es wurde so die Dielektrizitätskonstante des *Diamants* zu 5,50 gefunden. Dieser Wert ist nicht so genau, wie die der früher bestimmten Kristallplatten, denn es war kaum möglich, das Splitterchen, das nur 35 mg wog, jedesmal in genau derselben Stellung zwischen die Kondensatorplatten zu bringen.

1) W. D. Coolidge, Wied. Ann. 69. p. 126, Fig. 3. 1899.

2) Der *Diamantsplitter* war gütigst zur Untersuchung von der Firma L. Houy-Hanau überlassen, Gelbbleierz und Brookit von Hrn. Prof. Dr. Brauns.

Da sehr viele Beobachtungen gemacht wurden, wird der Fehler kaum mehr als 5 Proz. betragen. Es ist dies bei der Kleinheit des Präparates eine relativ große Genauigkeit und zugleich ein Beweis für die Leistungsfähigkeit der hier benutzten Drudeschen Methode und für ihre Überlegenheit gegenüber anderen Methoden.

Martens¹⁾ hat mit Hilfe der Ketteler-Helmholtz-schen Dispersionsformel aus Beobachtungen im Gebiet der sichtbaren und ultravioletten Strahlen

$$\nu_{\infty}^2 = 5,66$$

also einen Wert berechnet, der mit dem hier gefundenen ϵ gut übereinstimmt.

Da anzunehmen ist, daß *gelber Phosphor* als Kristall und in gegossenem Zustande keine prinzipiellen Unterschiede zeigt, wurde das Kondensatorkölbchen unter Benzol²⁾ mit geschmolzenem Phosphor gefüllt. Nachdem dieser langsam erstarrt war, zeigte er die Dielektrizitätskonstante 3,60. Unter Benutzung der Gladstone-Daleschen Werte³⁾ ergibt sich mit Hilfe der Ketteler-Helmholtz-schen Dispersionsformel:

$$\nu_{\infty}^2 = 4,22,$$

also ein Wert wesentlich größer als die gefundene Dielektrizitätskonstante. Da nur drei Brechungsindizes im sichtbaren Gebiet beobachtet und zur Berechnung benutzt wurden, so ist sehr die Frage, ob sich nicht ein anderer Wert ergibt, wenn man die wohl noch nicht bestimmte Dispersion im ultravioletten Gebiete berücksichtigt. Entschieden ist interessant, daß ϵ kleiner als ν_{∞}^2 ist, ein Beweis, daß beim Phosphor sowohl, wie beim Diamant und Schwefel, keine Absorptionsbanden im Ultraroten zu erwarten sind.

Für *Selen*, von dem ein schönes Präparat untersucht werden konnte, ist der Unterschied zwischen $\epsilon = 6,60$ und

1) F. F. Martens, Ann. d. Phys. 8. p. 464. 1902.

2) Diese Vorsicht mußte man anwenden, da bei Füllung unter Wasser das Kondensatorkölbchen leitend wurde. Wahrscheinlich hatte sich auf der inneren Glaswand eine dünne Schicht Wasser mit phosphoriger Säure gebildet.

3) Vgl. F. F. Martens, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 4. p. 152. 1902.

$\nu^2 = 6,02$ (nach Wood¹⁾) bedeutend kleiner, als bei Benutzung des von Romich und Nowack gefundenen Wertes $\epsilon = 10,2$. Der immerhin außerhalb der Beobachtungsfehler liegende Unterschied erklärt sich wohl viel einfacher dadurch, daß das Selen nicht durchweg glasigen Charakter angenommen hatte, als durch Absorptionsbanden im Ultraroten, die Wood (l. c.) bis zu Wellenlängen $2,3 \mu$ nicht hat finden können.

Von Jod konnten dünne, tafelförmige Kristalle untersucht werden. Von diesen wurden mehrere zwischen die Kondensatorplatten geklemmt, dann die Eichflüssigkeit zugegossen und nun sofort eine Beobachtung gemacht. Bei genügender Schnelligkeit im Beobachten löste sich nämlich dann in den Aceton-Benzolmischungen so wenig Jod auf, daß der Wert der jeweiligen Eichflüssigkeit sich nicht merklich änderte. Es wurde so mit ziemlicher Sicherheit der Wert $\epsilon_s = 4,00$ festgestellt. Leider sind Brechungsindizes von Jod wegen seiner geringen Durchlässigkeit für die sichtbaren Strahlen bisher nicht bestimmt worden; doch scheint der Brechungsexponent für rote Strahlen größer als 2 zu sein, da nämlich eine konzentrierte Lösung von Jod in Amylalkohol den Wert 2,0 besitzt (Martens, l. c.). Das würde zu dem beobachteten Wert der Dielektrizitätskonstante gut passen.

Der Vollständigkeit halber wurde noch flüssiges Brom untersucht und $\epsilon = 3,10$ gefunden. Hier ist der Unterschied mit $\nu^2 = 2,53^2$ zu groß, um durch Ungenauigkeiten in den Messungen erklärt zu werden.

Dagegen scheint beim flüssigen Chlor (Temperatur 14°) das Maxwellsche Gesetz bestätigt zu sein. Coolidge³⁾ fand (ebenfalls mit Hilfe von elektrischen Wellen) $\epsilon = 1,88$, während Bleekrode⁴⁾ ν^2 (für Natriumlicht) $= 1,87$ bestimmt hatte.

Wie bekannt, stimmen bei den gasförmigen Elementen, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff (wenigstens bei der Mischung der beiden letzteren, der atmosphärischen Luft),

1) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) 3. p. 619. 1902.

2) Aus den Rivièreschen Werten berechnet. Vgl. F. F. Martens, l. c. p. 140.

3) W. D. Coolidge, l. c. p. 131.

4) L. Bleekrode, Proc. Roy. Soc. 37. p. 339. 1884; Beibl. 2. p. 419. 1885.

ebenfalls Dielektrizitätskonstante und Quadrat des Brechungsindex überein.¹⁾

In der folgenden Tab. 6²⁾ sind zur besseren Übersicht die Resultate vom Verfasser mit denen der anderen Beobachter zusammengestellt.

Tabelle 6.
Elemente.

Bezeichnung	Chem. Zeichen	ϵ	ν_{∞}^2
Schwefel	S	3,59	3,59
		3,88	3,89
		4,62	4,60
Diamant	C	5,50	5,66
Gelber Phosphor .	P	3,60	4,22
Glasiges Selen . .	Se	6,60	6,02
Jod	J	4,00	?
Brom	Br	3,10	2,53
Chlor	Cl	1,88	1,87 (Na-Licht)
Wasserstoff . . .	H	1,00026	1,00026
Luft	O + N	1,00059	1,00059

Diese Tabelle spricht dafür, daß in den Elementen die Moleküle einen besonders einfachen Bau haben. Denn auch da, wo das Maxwellsche Gesetz nicht erfüllt ist, sind die Unterschiede zwischen ϵ und ν_{∞}^2 relativ kleiner, als bei jedem anderen der hier untersuchten festen Körper.

Dielektrizitätskonstante und chemische Zusammensetzung.

Die ungewöhnlich hohe mittlere Dielektrizitätskonstante der beiden untersuchten *Bleimineralien*, Pyromorphit und Cerussit, ließ vermuten, daß das *Metall* gerade so die hohe Dielektrizitätskonstante bedingte, wie bei bleihaltigen Glasflüssen den hohen Brechungsindex. Es wurden deshalb noch verschiedene Bleiverbindungen untersucht, die in folgender Tab. 7 zusammengefaßt sind.

1) Vgl. A. Winkelmann, Handbuch der Physik III, 1. p. 90. 1893

2) Im Anschluß an die Tabellen in I weiter numeriert.

Tabelle 7.

Bleihaltige Mineralien bez. Verbindungen.)

Bezeichnung	Chemische Formel	Farbe etc.	Dielektrizitätskonstante
Cerussit (Grube Friedrichsseggen)	$PbCO_3$	Vgl. I, p. 953, Tab. 3	$\epsilon_m = 22,6$
Pyromorphit (Zachopau)	$Pb_3Cl(PO_4)_3$	Vgl. II, p. 116.	$\epsilon_m = 47,6$
Gelbbleierz (Wulfenit), (Red Cloud Mine, Yuma County, Arizona)	$PbMoO_4$	{ hellrot, durchsichtig; natürlicher tafelförmiger Kristall }	$\epsilon_{ } = 20,8$
Bleimolybdänat	$PbMoO_4$	{ Chemisch hergestelltes weißes Pulver }	$\epsilon = 23,8$
Mennige	Pb_3O_4	{ Chemisch hergestelltes rotes Pulver }	$\epsilon = 17,8$
Bleisulfat	$PbSO_4$	{ Chemisch hergestelltes weißes Pulver }	$\epsilon = 28$
Bleichlorid	$PbCl_2$	Weißes Pulver M	$\epsilon = 42$
Bleinitrat	$Pb(NO_3)_2$	Durchsichtige Platte M	$\epsilon = 16$

Bei Gläsern bedingen außer *Blei-* auch *Thallium*zusätze einen hohen Brechungsindex. Wir sehen nun aus Tab. 8, daß auch *Thallium*salze — geeignete Thalliummineralien existieren leider nicht — eine verhältnismäßig hohe Dielektrizitätskonstante besitzen.

Tabelle 8.

Thalliumsalze.

Bezeichnung	Chemische Formel	Farbe etc.	Dielektrizitätskonstante
Thallokarbonat	Tl_2CO_3	Weißes Pulver M	17
Thallosulfat	Tl_2SO_4	" " M	ca. 28
Thallochlorid	$TlCl$	" " M	ca. 30
Thallonitrat	$TlNO_3$	" " M	16,5

1) Bei der Herstellung einiger der hier und später untersuchten Verbindungen waren mir in liebenswürdigster Weise Hr. Dr. Münch und Hr. cand. r. n. Stein behülflich. Ersterem Herrn verdanke ich auch die Analyse der beiden Titanoxyde (vgl. Tab. 9). — Die mit M bezeichneten Produkte sind von Merck-Darmstadt bezogen.

2) Diese Salze konnten wegen ihrer Löslichkeit nicht in wasserhaltigen Eichflüssigkeiten untersucht werden. Doch ließ sich aus der

Ein Vergleich mit den Bleiverbindungen zeigt, daß die Dielektrizitätskonstante in beiden Gruppen vom Nitrat über das Karbonat und Sulfat zum Chlorid zunimmt. Eine bestimmte Gesetzmäßigkeit ist freilich nicht zu erkennen.

Die höchste bisher bekannte Dielektrizitätskonstante hatte Rutil (Titanoxyd) gezeigt. Es wurden deshalb noch andere Körper von gleicher Zusammensetzung untersucht. Die Resultate sind in Tab. 9 vereinigt.

Tabelle 9.

Titanoxyd TiO_2 .

Bezeichnung	Farbe etc.	Dielektrizitätskonstante
Rutil	Vgl. I, p. 932, Tab. 2	$\epsilon_m = 117$
Rutil (Snarum, Norwegen)	Hellrotes Pulver ¹⁾	$\epsilon = 110$
Brookit (Tavetsch)	Hellbraun, durchsichtig; natürl. tafelförmiger Kristall	$\epsilon_s = 78$
Brookit (Arkansit, Arkansas)	Graues Pulver; stark ver- unreinigt	$\epsilon = 12$
Titanoxyd I ²⁾	Chem. Anal.: 84,62 % TiO_2 ; 14,90 % H_2O	$\epsilon = 31$
Titanoxyd II (elektrochemisch dargestellt)	Chem. Anal.: 96,40 % TiO_2 ; 3,53 % H_2O ; 0,15 % SiO_2	$\epsilon = 7,7$

Kurve B (vgl. I, p. 920, Fig. 2) im Gebiet der Aceton-Benzolmischungen (I, p. 926) im Vergleich mit Kurven, wie man sie für Pulver mit bekannter Dielektrizitätskonstante (z. B. Bleisulfat) erhält, der Wert der Dielektrizitätskonstante ziemlich genau bestimmen.

1) Die hohe Dielektrizitätskonstante des Rutilpulvers wurde wieder nicht direkt bestimmt, vielmehr mußte eine Hilfsbestimmung gemacht werden, ähnlich wie bei der einen Rutilplatte (I, p. 926 ff.). Die Messung war hier jedoch bedeutend vereinfacht, da man zur Festlegung einer geeigneten Kurve der Fig. 7 (vgl. I, p. 928) irgend ein anderes auf gleiche Weise hergestelltes Pulver (in diesem Falle Cölestinpulver) benutzen konnte.

2) Ursprung unbekannt. Von Merck bezogenes Titanoxyd zeigte dieselbe Konstante.

Die Übereinstimmung bei den verschiedenen Rutilen ist gut; auch paßt der beim ersten Brookit gefundene Wert — vom Arkansitpulver wollen wir wegen seiner starken Verunreinigung hier ganz absehen — der Größenordnung nach zu den beiden vorhergehenden. Dagegen sind die Dielektrizitätskonstanten der chemisch hergestellten Titanoxyde unter sich sehr verschieden und außerdem viel kleiner als die Dielektrizitätskonstanten des kristallisierten Titanoxyds. Ob das an dem physikalischen oder chemischen Unterschied liegt, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Natürlicher Brookit und Rutil enthalten immer Eisen; auch ist bekannt, daß Rutil oft mit Eisenglanz nach einem ganz bestimmten Gesetze verwachsen vorkommt. Man nahm bisher an, daß man es mit einer festen Lösung zu tun habe. Sollte sich nun zeigen, daß künstlicher, eisenfreier Rutil eine Dielektrizitätskonstante von der Größe der Dielektrizitätskonstante des amorphen Titanoxyds hat, so würden die hier gefundenen Resultate dafür sprechen, daß leitende Teilchen gesetzmäßig in nicht leitende (Titanoxyd)-Moleküle eingebettet sind.

Zum Schluß sind noch einige Substanzen von gleicher chemischer Zusammensetzung in der Tab. 10 untereinandergestellt.

Tabelle 10.
Substanzen von gleicher chemischer Zusammensetzung.

Bezeichnung	Chem. Formel	Besondere Bemerkungen	D.-K
1. Baryt Baryumsulfat	} BaSO_4 }	Vgl. II, p. 116	$\epsilon_m = 9,3$
		Chem. hergest. weißes Pulver	$\epsilon = 10,2$
2. Cölestin Strontiumsulfat	} SrSO_4 }	Vgl. II, p. 116	$\epsilon_m = 11,4$
		Chem. hergest. weißes Pulver	$\epsilon = 11,3$
3. Marmor (Carrara)	} CaCO_3 }	Weiß durchscheinende Platte	$\epsilon = 8,3^a$
Kalkspat		Vgl. I, p. 932, Tab. 2	$\epsilon_m = 8,8^b$
Aragonit		Vgl. I, p. 933, Tab. 3	$\epsilon_m = 8,6^b$

Namentlich in der zweiten und dritten Gruppe ist die geringe Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstante bei den physikalisch verschiedenen Substanzen auffallend. Es scheint also, als ob die Dielektrizitätskonstante oft mehr durch die chemische Zusammensetzung, als durch die sonstigen physi-

kalischen Eigenschaften beeinflußt wird. Natürlich werden sich erst Schlüsse von größerer Tragweite und Sicherheit ziehen lassen, wenn mehr Beobachtungsmaterial vorliegt.

Während aus den bisherigen Untersuchungen nicht mit Sicherheit hervorgeht, ob kleine Verunreinigungen die Größe der Dielektrizitätskonstanten wirklich wesentlich beeinflussen, so kann man dagegen wohl ziemlich bestimmt behaupten, daß sie unter Umständen eine deutliche Absorption bedingen können. Zum Beispiel hatten die untersuchten Rutilplatten (I, p. 932, Tab. 2) keine merkliche Absorption gezeigt; dagegen absorbierte das Pulver ebenso wie der Brookitkristall (vgl. p. 123) ziemlich stark. — Auch ein zweites Pyromorphitpräparat aus Zschopau, parallel zur Achse geschnitten, hatte wohl dieselbe Dielektrizitätskonstante $\epsilon_1 = 26$, wie der früher untersuchte Schnitt (I, p. 932, Tab. 2), zeigte aber auffallend starke Absorption. Man wird also zu unterscheiden haben zwischen der anomalen elektrischen Absorption, die dem Körper als solchem zukommt, und zwischen der Absorption, die wahrscheinlich durch die Leitfähigkeit fremder Bestandteile bedingt wird. Eine Analogie zu den zweierlei Arten Absorption bieten die zweierlei Arten Leitfähigkeit, wie wir sie bei Metallen und Elektrolyten haben.¹⁾

Die Absorption läßt sich mit dem I, p. 923, Fig. 5 abgebildeten Apparat sehr leicht nachweisen und ihrer Größenordnung nach bestimmen. Füllt man nämlich das Kölbchen *c* mit der Eichflüssigkeit, die ungefähr dieselbe Dielektrizitätskonstante hat, wie der untersuchte feste Körper, so kann man die Sekundärleitung so weit von der Primärleitung entfernen, daß die über die Drähte *l* gelegte Zehnderröhre gerade noch aufleuchtet. Bringt man jetzt außer der Eichflüssigkeit noch die Platte bez. das Pulver in das Kölbchen, so wird das Aufleuchten der Röhre erst wieder eintreten, wenn man die Sekundärleitung näher an die Primärleitung herangebracht hat. Die Größe der Verschiebung gibt uns unmittelbar ein Maß für die Absorptionsfähigkeit der untersuchten Substanz.

1) Eine Absorption trat übrigens bei Pulvern auch manchmal dann ein, wenn die Eichflüssigkeit (gewöhnlich Wasser) geringe Mengen fremder Bestandteile dissoziierte. Diese Absorption konnte man durch Auswaschen des Pulvers in heißem destillierten Wasser beseitigen.

Zusammenfassung der Hauptresultate.¹⁾

5. Aus Kristallen hergestellte Pulver lassen sich zur Ermittlung der Dielektrizitätskonstante in einer bestimmten Richtung oftmals vorteilhaft verwenden.

6. Die kristallisiert auftretenden Elemente Schwefel und Kohlenstoff folgen dem Maxwellschen Gesetze $\epsilon = \gamma_{\infty}^2$. Daß dies auch Phosphor und Selen tun, ist wahrscheinlich, aber vorläufig nicht mit Sicherheit zu entscheiden.

7. Die hohen Dielektrizitätskonstanten sind bei Blei- und Thalliumverbindungen durch das Metall bedingt, bei den natürlichen Titanoxyden dagegen durch noch unbekannte Ursachen.

8. Absorptionsfähigkeit für elektrische Schwingungen kann oftmals durch geringe fremde Beimischungen bedingt werden.

Gießen, Physik. Inst. d. Univ.

1) Im Anschluß an die Hauptresultate von I weiter numeriert.

(Eingegangen 23. Januar 1903.)

6. Über das Kathodengefälle der Alkalimetalle; von K. Mey.

(Gekürzte Inaugural-Dissertation, Berlin 1902.)

I. Einleitung.

Eine gelegentliche Beobachtung von Prof. Warburg¹⁾ schien darauf hinzuweisen, daß die Alkalimetalle ein besonders kleines Kathodengefälle besäßen. Aus dieser Veranlassung habe ich die normalen Kathodengefälle an reinen Oberflächen der Alkalimetalle in Stickstoff, Wasserstoff und Helium bestimmt.

II. Herstellung der Entladungsröhren. Apparat.

Es wurden meist zylindrische Röhren von 2,5—5,5 cm Durchmesser und 14—18 cm Länge benutzt (Fig. 1).

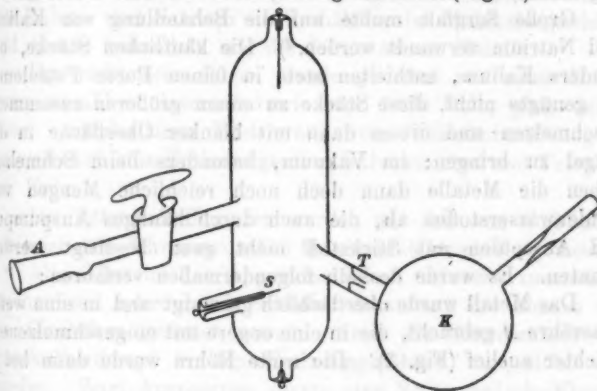


Fig. 1.

Die Elektroden, meist aus Aluminium bestehend, waren mittels Platindrähten in das Glas eingeschmolzen, ebenso die zur Messung des Kathodengefalles dienende Sonde *S* aus dünnem Platindraht. Letztere war außerdem bis auf eine Strecke von 5 mm an der Spitze zur Isolation mit Glas überzogen. In der Kugel *K* befand sich das zu untersuchende Metall. Es

1) E. Warburg, Wied. Ann. 40. p. 10. 1890.

konnte durch Drehen des ganzen Gefäßes in dem horizontal-liegenden Schliffe *A* nach Bedürfnis in die Entladungsröhre übergeschüttet werden, wobei der Trichter ¹⁾ *T* oberflächliche Verunreinigungen zurückhielt, und ebenso konnte man es wieder zurückfließen lassen. War verunreinigtes Metall im Entladungsgefäß geblieben, so konnte nach dem Erkalten desselben durch Übergießen frischen Metalles aus *K* stets wieder eine blanke Oberfläche hergestellt werden.

Um richtige und konstante Werte des Kathodengefälles zu erzielen, wurden die Gefäße gut gereinigt und getrocknet, vor allem aber durch stundenlange Anwendung eines Induktionsstromes und starkes Erhitzen Glaswände und Elektroden möglichst gasfrei gemacht. Trotzdem stieg bei manchen Röhren das Kathodengefälle stetig, wenn Strom durchgelassen wurde. Es wurde dann das Gas immer wieder ausgepumpt und frisches zugelassen, bis Konstanz eintrat.

Große Sorgfalt mußte auf die Behandlung von Kalium und Natrium verwandt werden. ²⁾ Die käuflichen Stücke, besonders Kalium, enthielten stets in feinen Poren Petroleum. Es genügte nicht, diese Stücke zu einem größeren zusammenzuschmelzen und dieses dann mit blanker Oberfläche in die Kugel zu bringen: im Vakuum, besonders beim Schmelzen gaben die Metalle dann doch noch reichliche Mengen von Kohlenwasserstoffen ab, die auch durch häufiges Auspumpen und Ausspülen mit Stickstoff nicht ganz beseitigt werden konnten. Es wurde deshalb folgendermaßen verfahren:

Das Metall wurde oberflächlich gereinigt und in eine weite Glasröhre *A* gebracht, die in eine engere mit eingeschmolzenem Trichter auslief (Fig. 2). Die weite Röhre wurde dann bei *d*

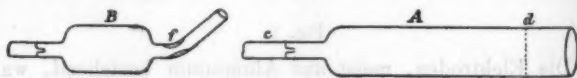


Fig. 2.

zugeschmolzen, bei *c* an die Wasserstrahlpumpe angesetzt, auf 1 cm evakuiert und kräftig erwärmt. Dabei wurde das Metall

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 41. p. 161. 1890.

2) Vgl. E. B. Hagen, Wied. Ann. 19. p. 444. 1883.

weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt und gab viel Gas ab. Als dann wurde wieder Luft zugelassen, bei *c* eine neue entsprechende Röhre *B* angeblasen und nach erneutem Auspumpen das geschmolzene Metall durch den Trichter nach *B* übergossen und die Röhre *A* bei *f* abgeschmolzen. Das Metall in *B* wurde wieder erhitzt etc. Nachdem es noch in einer dritten Röhre ebenso behandelt war, wurde diese Röhre mit dem Metall an die Kugel *K* angeblasen, unter Erwärmen des ganzen Rohres mit der Quecksilberpumpe möglichst weit ausgepumpt und nach dem Übergießen des Metalles in die Kugel die Röhre abgeschmolzen. Das Metall hatte dann eine völlig blanke Oberfläche und gab bei erneutem Erwärmen im Vakuum weder Kohlenwasserstoffe noch andere Gase mehr ab.

Außer den reinen Metallen wurden auch Legierungen von Kalium und Natrium untersucht, die bei Zimmertemperatur flüssig sind. Sie wurden hergestellt durch Zusammenschmelzen von Kalium und Natrium im Verhältnis der Molekulargewichte und ebenso behandelt, wie die festen reinen Metalle.

Der elektrische Strom wurde geliefert von einer Hochspannungsakkumulatorenbatterie von 1200 Volt, ging durch einen veränderlichen Widerstand von Jodkadmiumlösung in Amylalkohol, das Entladungsrohr, Galvanometer und Telephon zur Erde.

Die Potentialdifferenzen wurden mit dem von Graham¹⁾ beschriebenen Thomsonschen Quadrantelektrometer gemessen.

Alle Glasteile des Apparates waren entweder zusammengeschmolzen oder durch Schiffe verbunden, die ebenso wie die Glashähne gefettet waren. Auch die Anwesenheit von Quecksilberdampf in den Entladungsröhren war nicht vermieden. Zum Auspumpen diente eine Sprengelsche Quecksilberluftpumpe. Der Druck des Gases wurde mit einem Bambergischen Kathetometer an einem Quecksilbermanometer von 12 mm Schenkelweite gemessen.

III. Messungen in Stickstoff.

Der Stickstoff wurde dargestellt durch Erwärmen einer wässrigen Lösung von Ammoniumchlorid und Natriumnitrit,

1) W. P. Graham, Wied. Ann. 64. p. 50. 1898.

durch Schwefelsäure, Kalilauge, über Phosphorpentoxyd und glühendes Kupfer geleitet. Letzteres nimmt auch das Stickoxyd fort, von dem sich nach Lord Rayleighs Beobachtungen bei dieser Reaktion, wie überhaupt bei den meisten, wo Stickstoff in größerer Menge in Freiheit gesetzt wird, etwas bildet. Das Kupfer wurde zuvor im Vakuum geglüht, bis es keinen Wasserstoff mehr abgab, alsdann der Gasstrom langsam darüber geleitet und ein Glasballon von ca. 1,5 Liter Inhalt damit bis zu Atmosphärendruck gefüllt. Ehe das Gas von hier in die Entladungsröhren gelassen wurde, ging es noch durch eine Röhre, in welche elektrolytisch Natrium entwickelt wurde. Nach Warburg¹⁾ ist hierbei das Auftreten von gelbem Licht an der Anode ein Zeichen, daß aller Sauerstoff und Wasserdampf vom Natrium aufgezehrt sind. Dieses gelbe Natriumlicht trat oft schon nach einer halben Minute Stromdurchgang auf, ein Zeichen, daß der Stickstoff von jenen Gasen fast frei war. Das Spektrum des Stickstoffs in den Entladungsröhren wurde verglichen mit den Zeichnungen, die Lecocq²⁾ von demselben gibt; es konnten keine fremden Linien gefunden werden.

Bei den im folgenden beschriebenen Messungen sind eine große Anzahl Röhren von verschiedenen Dimensionen bei starken Veränderungen des Druckes und der Stromstärke untersucht worden. Das Kathodengefälle wurde jedoch, wie zu erwarten war, hiervon gar nicht beeinflusst, und ich unterlasse es daher, über diese Größen ausführliche Angaben zu machen. Im allgemeinen wurde der Druck zwischen 0,3 und 2,5 mm, die Stromstärke zwischen 0,1 und $2 \cdot 10^{-3}$ Amp. verändert.

1. Natriumamalgam.

Die benutzten Amalgame enthielten Natrium nur in solchen Mengen, daß sie bei Zimmertemperatur noch flüssig waren. Sobald der Strom einige Minuten durch das Entladungsrohr gegangen war, bemerkte man eine leichte Trübung der Metallfläche, soweit das negative Glimmlicht reichte, und mit der Zeit bildete sich eine dünne feste Kruste, während der Gasdruck sank.

1) E. Warburg, Wied. Ann. 40. p. 1. 1890.

2) Lecocq de Boisbaudran, Spectres lumineux.

In die Risse der festen Kruste trat aber immer wieder frisches Amalgam, und das scheint der Grund zu sein, weshalb das Kathodengefälle sich mit der Bildung jener Schicht nicht wesentlich änderte, es stieg nur um wenige Volt. Schon bei diesen Versuchen, wie auch bei allen späteren, zeigte es sich, daß eine geringe Veränderung der Kathodenoberfläche das Kathodengefälle viel weniger in die Höhe treibt, als die geringsten Beimengungen fremder Gase, die z. B. unter dem Einfluß der Entladungen sich noch von der Glaswand und den Elektroden ablösen. Es wurde an einer frisch hergestellten Röhre beobachtet:

Druck	Stromstärke	Kathodengefälle
1,34 mm	$1,2 \cdot 10^{-3}$ Amp.	194 Volt
0,95 „	$0,88 \cdot 10^{-3}$ „	195 „ (Oberfläche getrübt)
0,63 „	$0,4 \cdot 10^{-3}$ „	197 „

Nachdem das Rohr wiederholt neu mit Gas gefüllt und eine blanke Oberfläche durch Zurückgießen des Metalles in die Kugel hergestellt war, ging das Kathodengefälle auf 184 Volt zurück. Nach 10 stündigem Stromdurchgang, wobei die Oberfläche sich mit einer dünnen Kruste bedeckt hatte, war es auf 187 Volt gestiegen. Ähnlich waren die Messungen an anderen Röhren, das geringste beobachtete Gefälle betrug 180 Volt, das Mittel der Messungen 185 Volt. Eine beiläufige Messung ergab das Kathodengefälle an Quecksilber in Stickstoff zu 226 Volt. Es tritt also, wie erwartet, durch den Natriumzusatz eine bedeutende Erniedrigung ein.

Im Kathodenlicht an Natriumamalgam war auch bei geringen Stromstärken ($0,4 \cdot 10^{-3}$ Amp.) die gelbe Natriumlinie zu erkennen. Es schien, als ob dieses Natriumlicht nur in der ersten, direkt an der Kathode liegenden Schicht des Glimmlichtes aufträte, nicht auch in der äußeren blauen.

Die durch Stickstoffaufnahme gebildete Oberflächenschicht wurde durch Stromumkehren gar nicht, durch Erhitzen nur wenig merklich wieder zersetzt.

2. Kalium und Natrium.

Die Metalle Kalium und Natrium zeigten nach dem Übergießen stets eine konvexe, blanke Oberfläche und hafteten nicht am Glase. Sie behielten die glänzende Oberfläche auch

bei wiederholtem Schmelzen in Stickstoff. Sobald aber Strom durchgeleitet wurde, trat Bindung von Stickstoff ein, die Oberfläche nahm dabei, soweit das Glimmlicht reichte, eine bläuliche, immer dunkler werdende Farbe an und war nach einigen Minuten ganz von einer dunkeln Haut bedeckt. Wenn dies geschehen war, nahm der Gasdruck nicht mehr ab.

Es trat bisweilen auch ein, daß bei unverändertem weiteren Stromdurchgang diese Oberflächenschicht sich wieder auflöste, das Metall wieder matt zum Vorschein kam und der Druck auf den anfänglichen Wert stieg; oder die Bindung von Stickstoff trat ein, sobald Natrium Anode war, und sobald der Strom umgekehrt wurde, wurde der Stickstoff wieder frei.

In allen diesen Erscheinungen aber eine sichere Regelmäßigkeit, vielleicht eine Abhängigkeit von Stromstärke oder Gasdruck zu finden, ist mir nicht gelungen.

Die Erscheinungen waren an Kalium und Natrium gleich, auch die verschiedenen Röhren mit demselben Metall zeigten keine wesentlichen Unterschiede. Ich beschreibe daher nur das Verhalten einer Röhre mit Natrium genauer.

Das Kathodengefälle betrug gleich nach Stromschluß über 200 Volt, ging sehr rasch auf 185 Volt herab und stellte sich auch nach einer Erneuerung des Stickstoffs wieder auf diesen Wert ein. Der Strom betrug $1,5 \cdot 10^{-3}$ Amp. Die Oberfläche des Metalles lief etwas dunkel an, dann verschwand diese Färbung wieder und das Natrium blieb mit mattem Metallglanz zurück. Alsdann: Druck 1,28 mm. Es wird 60 Min. lang ein Strom von $1,9 \cdot 10^{-3}$ Amp. durchgeschickt, die Oberfläche bleibt unverändert, das Kathodengefälle schwankt während dieser Zeit zwischen 185 und 180 Volt. Am Ende der Stunde ist der Gasdruck 1,26 mm. Am nächsten Tage: Kathodengefälle 176 Volt. 45 Min. lang $2,1 \cdot 10^{-3}$ Amp. durchgeschickt, keine Druckerniedrigung. Darauf 15 Min. Strom eines Induktionsapparates, keine Druckerniedrigung. Gas ausgepumpt, das Kathodengefälle geht auf 178 Volt herab, Oberfläche bleibt blank. Darauf wurde neuer Stickstoff zugelassen, Druck 0,92 mm. Zunächst war das Kathodengefälle 200 Volt, es sank rasch auf 182, die Oberfläche blieb blank. Nach einigen Minuten trat plötzlich dunkle Färbung der Oberfläche ein, der Gasdruck sank in 8 Min. auf 0,44 mm und blieb

dann unverändert. Das Kathodengefälle stieg über 200 Volt und war nicht mehr von der Stromstärke unabhängig, sondern nahm mit steigendem Strome zu. Am nächsten Tage löste sich der Überzug wieder auf, während derselbe Strom von $1,9 \cdot 10^{-3}$ Amp. durchging, die metallische Oberfläche kam wieder zum Vorschein und das Kathodengefälle sank von 230 auf 194 Volt. Nachdem jetzt bei derselben Gasfüllung durch Schmelzen und Zurückschütten des Metalles eine blanke Oberfläche wiederhergestellt war, betrug das Kathodengefälle bei 0,91 mm Druck 175—178 Volt, der Strom wurde dabei zwischen 0,47 und $1,4 \cdot 10^{-3}$ Amp. verändert. Nach einiger Zeit lief die Oberfläche wieder dunkel an und das Kathodengefälle stieg von neuem.

Im Mittel ist das Kathodengefälle an einer blanken oder nur wenig getrübbten Oberfläche von Natrium in Stickstoff 178 Volt, der niedrigste beobachtete Wert war 171. Das Kathodengefälle an metallischem Natrium ist demnach etwas, wenn auch nicht viel, kleiner als an Natriumamalgam. An Kalium war es noch kleiner, nämlich 170 Volt im Mittel, der kleinste von mir beobachtete Wert 162 Volt.

Wenn die Kathode durch Bindung von Stickstoff dunkel anlief, so stieg das Kathodengefälle bis über 230 Volt und war dann meist nicht mehr von der Stromstärke unabhängig, sondern nahm mit wachsendem Strome zu, auch wenn das Glimmlicht die Kathode nur teilweise bedeckte. Kehrete man aber jetzt den Strom eine kurze Zeit, etwa eine halbe Minute um, sodaß Natrium Anode wurde, und ließ ihn dann wieder in der ursprünglichen Richtung gehen, so stellte sich jetzt zunächst das normale Kathodengefälle von ca. 178 Volt ein, um bald von neuem anzusteigen. Diese Erscheinung wurde an verschiedenen Röhren ganz regelmäßig beobachtet. Sie spricht dafür, daß die an der Kathode gebildete Verbindung durch Stromumkehren wieder etwas zersetzt wird, sodaß das frei werdende Natrium zunächst ein normales Kathodengefälle zeigen kann; indessen habe ich nie eine merkliche Zersetzung und Druckzunahme wirklich beobachtet, wenn Natrium Anode wurde.

Das Schmelzen der Metalle hatte keinen Einfluß auf das Kathodengefälle.

Kalium und Natrium zerstäubten nur sehr wenig, wenigstens bei den von mir angewandten Drucken und Stromstärken. Der Beschlag an der Glaswand war schwarz und zeigte keine metallische Spiegelung.

3. Kalium-Natriumlegierung. K_2N und Na_2N .

Die Legierung haftete zunächst nicht an der Glaswand und bildete eine konvexe Oberfläche. Sobald jedoch längere Zeit Strom durch das Rohr gegangen und dadurch etwas Metall an die Glaswand zerstäubt war, haftete die Legierung rings am Glase und stieg an diesem etwas in die Höhe.

Ähnlich wie bei dem Natriumamalgam, aber viel rascher, trat bei der Legierung nach Stromschluß Trübung der metallischen Oberfläche ein, soweit das Glimmlicht reichte. Auf das Kathodengefälle hatte das Entstehen der festen Stickstoffverbindung wenig Einfluß; denn durch die Risse und Poren der Kruste drang immer wieder frisches Metall. Das ist wohl auch der Grund, weshalb die Messungen an der Legierung eine viel bessere Übereinstimmung untereinander zeigten, als an den festen Metallen. Hier war nahezu immer dieselbe Oberflächenbeschaffenheit vorhanden, an den festen Metallen änderte sie sich dagegen sehr häufig.

Das Mittel der Beobachtungen ergab für das normale Kathodengefälle an der Kalium-Natriumlegierung 125 Volt. Es wurden z. B. an einer Röhre gemessen: Druck 1,5 mm, Strom $1,8 \cdot 10^{-3}$ Amp., Kathodengefälle 135 Volt; Gas ausgepumpt, neues zugelassen, Kathodengefälle 128 Volt, nach einigen Minuten auf 125, dann auf 122 Volt zurückgehend. Dieser Wert stellte sich dann dauernd wieder ein, wenn neues Gas zugelassen wurde: Druck 1,6 mm, Strom $1,8 \cdot 10^{-3}$ Amp., Kathodengefälle 122 Volt; nach 20 Min. war durch Stickstoffbindung der Druck auf 0,6 mm zurückgegangen, das Kathodengefälle aber ungeändert geblieben. Neuer Stickstoff wurde zugelassen: 3,83 mm Druck, Strom $1,35 \cdot 10^{-3}$ Amp., nach 50 Min. war der Druck auf 2,13 mm zurückgegangen, das Kathodengefälle blieb währenddessen unverändert 123 Volt etc. Eine andere Röhre zeigte konstant ein Gefälle von 126 Volt. Es wurde auch einmal ein Entladungsgefäß mit atmosphärischem Stick-

stoff gefüllt, der also etwas Argon enthielt: Das Kathodengefalle war unverändert 125 Volt.

Während an den festen Metallen die Bindung von Stickstoff sehr unregelmäßig war, nahm die Legierung stets Gas auf, solange Strom durch das Rohr geleitet wurde. Es ist bereits mehrfach beobachtet worden, daß unter dem Einfluß des elektrischen Stromes der Stickstoff mit den Metallen in Verbindung tritt. So fand Salet¹⁾, daß in Geisslerschen Röhren der Stickstoff rasch verschwindet, wenn bei Gegenwart von etwas Natrium Strom durchgeschickt wird, und Zehnder²⁾ fand, daß die Bindung von Stickstoff viel lebhafter ist, wenn das Natrium Kathode, als wenn es Anode ist. Er vermutet, die entstehende Verbindung sei Na_3N . An einer Röhre, die ungefähr 3 g Legierung enthielt, habe ich einige Messungen über das Entstehen dieser Verbindungen gemacht. Es wurde andauernd Strom durch das Rohr geschickt und nach Bedürfnis neuer Stickstoff zugelassen. Als nun an verschiedenen Tagen die während einer gemessenen Zeit bei einem bestimmten Strome eintretende Druckerniedrigung beobachtet wurde, ergab sich, daß die Stickstoffaufnahme regelmäßig proportional der durchgeschickten Elektrizitätsmenge war, wie die Tabelle zeigt.

Dauer	Stromstärke	Druck anfangs	Druck am Ende	Druck- abnahme	Druckabnahme Zeit \times Stromstärke
Min.	Ampère	mm	mm	mm	
20	$1,81 \cdot 10^{-3}$	1,55	0,62	0,93	25,6
15	$1,60 \cdot 10^{-3}$	1,60	1,08	0,57	23,8
44	$0,53 \cdot 10^{-3}$	0,97	0,38	0,59	25,3
50	$1,35 \cdot 10^{-3}$	3,88	2,18	1,70	25,2
15	$1,32 \cdot 10^{-3}$	—	—	0,50	25,2
30	$1,27 \cdot 10^{-3}$	1,66	0,72	0,94	24,7

Es wurde stets durch ein Milliampère in einer Minute 0,000033 g Stickstoff zur Bindung gebracht.

Wenn die Legierung zur Anode gemacht wurde, wurde die gebildete Verbindung nicht wieder zersetzt, sondern weiter

1) G. Salet, Pogg. Ann. 158. p. 332. 1876.

2) L. Zehnder, Wied. Ann. 52. p. 56. 1894.

Stickstoff aufgenommen, aber nur ungefähr der zehnte Teil, nämlich durch ein Milliampère in einer Minute 0,000003 g.

Hiermit steht Zehnders Beobachtung in Einklang, daß Natrium als Kathode viel mehr Stickstoff bindet, denn als Anode.

Bei dem gewöhnlich herrschenden Gasdruck von mehreren Millimetern ging die Entladung nur von einer kleinen Fläche seitlich an der Glaswand aus. Von hier wuchs nun im Laufe mehrerer Wochen gleichsam ein Baum, aus der festen Verbindung bestehend empor. An der Spitze der amorphen, grünlich grauen Masse war das Glimmlicht. Dort wurde die Verbindung gebildet, und die Legierung stieg immer von neuem in den Poren des schwammigen Gebildes nach oben (vgl. Fig. 3). Als schließlich kein Stickstoff mehr aufgenommen



Fig. 3.

wurde, war auch alle Legierung aus dem unteren Teil des Rohres verschwunden.

Hr. Dr. Hinrichsen hatte die Freundlichkeit, im zweiten chemischen Institut der Universität die entstandene Verbindung zu untersuchen. Er konnte mit Leichtigkeit feststellen, daß die grünschwärze, amorphe Masse teils Kaliumnitrid K_3N , teils Natriumnitrid Na_3N war. Während das Kaliumnitrid eine wohlbekannte Verbindung ist, scheint das Natriumnitrid noch nicht dargestellt worden zu sein.

IV. Versuche in Wasserstoff.

Der Wasserstoff wurde in einem Kippschen Apparat durch Einwirkung verdünnter reiner Schwefelsäure auf chemisch reines Zink dargestellt. Er ging durch eine Lösung von Kaliumpermanganat, über Natronkalk und Phosphorperoxyd. Bei einigen Versuchen wurde auch elektrolytisch entwickelter Wasserstoff benutzt, die Resultate wichen von den übrigen nicht ab.

Die Erscheinungen an den Alkalikathoden in Wasserstoff entsprachen ganz denjenigen in Stickstoff. In den meisten Fällen lief die Kathode nach Stromschluß dunkel an, und es

trat Erniedrigung des Gadruckes ein¹⁾; bei Natrium war die Färbung bräunlich, bei Kalium dunkelblau. Wurde dann durch Übergießen frischen Metalles aus der Kugel *K* wieder eine blanke Oberfläche hergestellt, so trat auch jetzt in den meisten Fällen Bindung von Wasserstoff ein; bisweilen aber ging der Strom auch einige Zeit durch das Rohr, ohne die Oberfläche sichtbar zu ändern. Es bleibt hier, ebenso wie bei Stickstoff, unentschieden, von welchen Umständen das Entstehen einer Verbindung von Gas und Metall abhängt.

Wenn dagegen die Legierung als Kathode benutzt wurde, so wurde stets Wasserstoff gebunden, und allmählich entstand eine feste, fast farblose Schicht an der Oberfläche. Welcher Art diese Natriumwasserstoffverbindung ist²⁾, habe ich nicht weiter untersucht. Hr. Moissan³⁾ hat kürzlich ein Natrium- und ein Kaliumhydrür beschrieben, die durch Erhitzen der Metalle in Wasserstoff erhalten werden. Von diesen Körpern ist besonders das NaH in geschmolzenem Natrium löslich; im Vakuum können beide Verbindungen durch Erwärmen wieder zersetzt werden.

Einige Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß unter dem Einfluß der elektrischen Entladung dieselben Körper entstehen. War nämlich nach längerem Stromdurchgang an der Legierung eine feste Schicht entstanden, so wurde das übrige flüssige Metall in die Kugel abgegossen und nun das Rohr mit einem Bunsenbrenner erhitzt. Dann zersetzte sich die feste Schicht vollständig, und es blieb nur reines flüssiges Metall zurück. Da aber der Gasdruck hierbei nie wieder auf den anfänglichen Wert stieg, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß die fehlende Menge Wasserstoff in Form von NaH sich in der Legierung gelöst hatte und so gebunden blieb.

Ähnlich wie bei den Versuchen in Stickstoff wurde das Kathodengefälle durch eine leichte Trübung der Oberfläche nicht geändert; schritt aber die Bindung von Wasserstoff weiter fort, so stieg es beträchtlich, besonders an den festen Metallen. An Natrium war der höchste beobachtete Wert 198 Volt. Durch häufiges Ausspülen der Röhre mit frischem Gase und

1) Vgl. E. Warburg, Wied. Ann. 40. p. 4. 1890.

2) E. Warburg, l. c.

3) H. Moissan, Compt. rend. 134. p. 18 u. 71. 1902.

Herstellen einer blanken Oberfläche konnte das Gefälle auf 185 Volt heruntergebracht werden, und dieser Wert wurde auch gefunden, wenn die Oberfläche beim Stromdurchgang nicht sichtlich verändert wurde. An Kalium wurden z. B. folgende Werte beobachtet: Gleich nach Füllung 177 Volt, nach einigen Minuten Stromdurchgang, Oberfläche etwas angelaufen, 174, Kathodengefälle steigt bei weiterer Trübung auf 182; frische Oberfläche hergestellt: 173, nach weiterem Stromdurchgang, Oberfläche blank, 171, Kathodengefälle fällt auf 161 Volt und steigt rasch wieder auf 172, wobei die Oberfläche nur wenig getrübt ist. Als Mittel ergab sich für Kalium ein Kathodengefälle von 172 Volt.

Die Legierung hatte fast dasselbe Gefälle. Es wurden gemessen: 171, 172, 169, 168, 166, 166, 171 Volt, das Mittel ist 169 Volt.

Während also an den festen Metallen in Stickstoff und Wasserstoff ungefähr dasselbe Kathodengefälle herrscht, hat die Legierung in Stickstoff ein viel niedrigeres Gefälle als in Wasserstoff, doch liegt auch in Wasserstoff das Gefälle der Legierung noch etwas unterhalb der Werte für die festen Metalle.

V. Versuche in Helium.

1. Darstellung des Heliums. Reinigungsmethode.

Das Helium wurde in bekannter Weise durch Erhitzen von Cleveit dargestellt. Es ging über Natronkalk, Phosphor-pentoxyd, glühendes Kupferoxyd, Kupfer und Magnesium, und wurde mit einer Töplerschen Quecksilberpumpe in eine Glas-kugel gepumpt und dort unter Abschluß einer Quecksilber-säule aufbewahrt. Es konnte in einem Kreislauf aus dieser Kugel herausgepreßt, über die Reinigungsmittel getrieben und wieder zurückgepumpt werden. Doch gelang es auch durch häufiges Überleiten des Gases nicht, das Spektrum frei von fremden Bestandteilen zu bekommen. Das lag wohl zum Teil daran, daß das Helium beim Überleiten nur einen Druck von 20 cm Hg hatte, bei vermindertem Drucke aber kann Wasserstoff durch glühendes Kupferoxyd nicht vollständig verbrannt werden.

Zur völligen Reinigung des Heliums wurde mit Vorteil die bei Wasserstoff und Stickstoff erhaltene Erfahrung benutzt, daß diese Gase durch Kalium-Natriumlegierung beim Strom-

durchgang gebunden werden. Es wurde dazu in den Kreislauf ein Entladungsrohr eingesetzt, welches als Kathode Kalium-Natriumlegierung enthielt und von dem übrigen Röhrensystem durch zwei Hähne abgeschlossen werden konnte. Ließ man in dieses nun durch den einen Hahn Helium bis zu einem Drucke von einigen Zentimetern eintreten, schloß ab und ließ Entladungen eines Induktoriums übergehen, so war nach einigen Minuten das Spektrum des Heliums rein. So gelang es durch eine einzige Operation, das Helium von den gewöhnlichen Gasen O_2 , N_2 , H_2 , H_2O zu befreien.

Da schon sehr geringe Beimengungen von Stickstoff und Wasserstoff im Heliumspektrum¹⁾ deutlich hervortreten, so war die Reinheit des Spektrums wirklich ein Zeichen für die Reinheit des Gases.

Aus dem Reinigungsrohr konnte das Helium entweder in die zur Aufbewahrung dienende Kugel gepumpt oder in die zu den Messungen benutzten Entladungsröhren geleitet werden.

Zur genaueren Beobachtung des Heliumspektrums diente ein Geisslersches Rohr mit gerader Durchsicht. Von dieser Röhre war Quecksilberdampf durch vorgelegtes Blattgold abgehalten. Ein Spektrometer mit Rutherfordschem Prisma diente zur Messung der Linien. Das Spektrum war von ausgezeichnete Helligkeit, insbesondere fielen die violetten Linien durch ihre Stärke im Vergleich zu anderen Gasspektren auf. Bei Drucken bis zu 6 mm wurden nur die folgenden Linien beobachtet, die sämtlich dem Helium zugehören: 706,5, 668, 587,6, 504, 501, 492, 471, 447, 443, 438, 416, 414, 412, 402,5, 396 $\mu\mu$. Herrschte aber ein höherer Gasdruck im Geisslerschen Rohr, so traten noch mehr Linien auf, besonders im Grün, und es zeigte sich, daß diese alle dem Argon zugehörten. Die Argonlinien sind in Helium leicht sichtbar. Da sie hier erst bei höheren Drucken auftraten, so war jedenfalls die Beimengung an Argon gering.

2. Das Kathodengefälle.

Wenn das Helium gut von Stickstoff und Wasserstoff befreit war, so blieben die Alkalimetalle auch bei längerem Stromdurchgang völlig unverändert, die Messungen des Kathoden-

1) Collie u. Ramsay, Proc. Roy. Soc. 59. p. 257. 1896.

gefälles stimmten miteinander sehr gut überein, viel besser als es bei Stickstoff und Wasserstoff erreicht werden konnte. Es ergab sich für Natrium ein Gefälle von 80 Volt, für die Legierung von 78,5 und für Kalium von 69 Volt.

Das positive Glimmlicht bestand bei der Weite der Röhren nur aus einer Lichthaut an der Anode. Erst bei sehr starken Strömen wurden noch einige Schichten sichtbar. Befand sich aber noch etwas Stickstoff im Helium, so war eine schwach rote positive Lichtsäule vorhanden. Das Kathodengefälle betrug dann 100—130 Volt. Mit der Bindung des Stickstoffs an der Alkalikathode verschwand das rote positive Licht und das Kathodengefälle ging auf seinen normalen Wert zurück. Das gesamte Entladungspotential der Röhren betrug dann 120—150 Volt. Wurde eine Platinanode ungefähr 2 cm vor der Kathode angebracht, so gelang es schon mit der Spannung der städtischen Zentrale, 110 Volt, eine Glimmentladung hervorzubringen.

Die beiden folgenden Tabellen geben die Messungen an einer Röhre mit der Legierung als Kathode und an einer Röhre, die festes Kalium enthielt.

Kathodengefälle an Kalium-Natriumlegierung in Helium.

Druck	Abstand der Sonde von der Kathode	Strom	Kathoden- gefälle	
mm	mm	Ampère	Volt	
6,6	4	$1 \cdot 10^{-3}$	78,4	
5	8	—	79	
7	8	$1,5 \cdot 10^{-3}$	78	Neues Gas und neue Oberfläche
7	8	$1,5 \cdot 10^{-3}$	78,5	Nachdem 20 Stunden lang Strom durchgegangen.
10,5	10	$8 \cdot 10^{-3}$	79,5	Gas zugelassen.
10,5	5	$8 \cdot 10^{-3}$	78,5	
19,3	5	$1,5-8 \cdot 10^{-3}$	78,3	Gas zugelassen.
19,3	5	$8 \cdot 10^{-3}$	78,3	
26,0	5	$8 \cdot 10^{-3}$	78,8	Gas zugelassen.
26,0	5	bis $20 \cdot 10^{-3}$	78,4	
37,0	5	$35 \cdot 10^{-3}$	78,5	Gas zugelassen.

Kathodengefälle an Kalium in Helium.

Röhrenlänge 14 cm, Weite 4 cm.

Druck	Stromstärke	Kathodengefälle	
mm	Ampère	Volt	
4	$1,2 \cdot 10^{-3}$	70	
4	$4 \cdot 10^{-3}$	69,6	Neues Gas zugelassen. Kathode durch N_2 -Bindung etwas anlaufend.
5,3	$1,2 \cdot 10^{-3}$	72	Blanke Oberfläche hergestellt.
5,3	$1,2 \cdot 10^{-3}$	68,8	
5,3	$3,4 \cdot 10^{-3}$	69	
5,3	$8,4 \cdot 10^{-3}$	69,2	
5,3	$11,7 \cdot 10^{-3}$	69	Ganz ausgepumpt und neues, reines Gas zugelassen.
9	$8,5 \cdot 10^{-3}$	69,4	Nach $\frac{1}{4}$ Stunde Strom.
9	$8,5 \cdot 10^{-3}$	68,8	Oberfläche bleibt ganz rein. Gas zugelassen.
15,8	$5 \cdot 10^{-3}$	69	
15,8	$17 \cdot 10^{-3}$	69	Gas zugelassen.
23	$12 \cdot 10^{-3}$	68,9	Gas zugelassen.
32	bis zu $30 \cdot 10^{-3}$	69	

Die Tabellen bestätigen von neuem, daß das normale Kathodengefälle von Stromstärke und Gasdruck gar nicht beeinflußt wird.

Bei der Betrachtung der Glimmentladung fiel sofort die geringe Dicke des negativen Glimmlichtes in die Augen. Es hatte, soweit der Druck von mir verändert wurde, nie eine größere Dicke als ungefähr 2 mm. Das steht mit der bekannten Erscheinung in Einklang, daß das Glimmlicht an einem Metall um so dünner ist, je geringer das Kathodengefälle des Metalles ist.

3. Das Anodengefälle der Legierung.

Es wurden auch einige Messungen des Anodengefalles an der Kalium-Natriumlegierung in Helium angestellt. Hr. Skinner¹⁾

1) C. A. Skinner, Wied. Ann. 68. p. 752. 1899; Phil. Mag. 7. p. 2. 1901.

hat den Satz ausgesprochen, daß von zwei Metallen dasjenige, welches das größere Kathodengefälle besitzt, das geringere Anodengefälle hat. Da für andere Metalle noch keine Messungen des Anodengefalles in Helium gemacht worden sind, so kann aus meinen Messungen nichts Sicheres über jene Behauptung geschlossen werden. Ich fand an der Legierung bei 5 mm Druck ein Anodengefälle von 30 Volt, das bei einer Steigerung des Druckes auf 10,5 mm auf 32,5 Volt stieg. An Platin, das ein Kathodengefälle von 232 Volt hat, ist das Anodengefälle in Stickstoff bei 0,85 mm nur 17 Volt. Man erkennt, daß gegenüber dem niedrigen Kathodengefälle von 78,5 Volt in der Tat ein Anodengefälle von 30 Volt sehr hoch ist, und daß durch diese Beobachtung Skinners Behauptung gestützt wird.

Anodengefälle von Kalium-Natriumlegierung in Helium.

Druck mm	Sondenabstand mm	Strom Ampère	Anodengefälle Volt
5,2	4	$0,8 \cdot 10^{-3}$	30
—	8	bis $5 \cdot 10^{-3}$	30,2
6,6	3	$3,4 \cdot 10^{-3}$	31
10,5	5	$4 \cdot 10^{-3}$	32,8
10,5	5	$8 \cdot 10^{-3}$	32,1
10,5	5	$10 \cdot 10^{-3}$	32,5

Bei diesen Versuchen hatte die Anode eine Oberfläche von ungefähr 7 qcm (der Röhrendurchmesser war ca. 3 cm) und die Lichthaut an der Anode war so schwach, daß sie zumal bei geringerer Stromstärke nur im Dunkeln wahrgenommen werden konnte. Die Sonde stand bei diesen Messungen mehrere Millimeter von der Anode ab, doch kann dadurch kein wesentlicher Fehler begangen worden sein, denn eine positive Lichtsäule war nicht vorhanden und im dunkeln Raum ist der Potentialgradient nur sehr klein. Das zeigte sich auch darin, daß eine Änderung des Sondenabstandes von 8 auf 3 mm durch Zugießen von Metall das Kathodengefälle nur um 0,8 Volt änderte.

VI. Zusammenstellung der bekannten Kathodengefälle. Ergebnisse.

Ich gebe noch eine Zusammenstellung der bisher gemessenen normalen Kathodengefälle. Sie scheint die Behaup-

Normale Kathodengefälle.

	Platin	Kohle	Quecksilber	Silber	Kupfer	Eisen	Zink	Aluminium	Magnesium	Natrium	Kalium-Natrium	Kalium
Sauerstoff	369 C	—	—	—	—	—	—	—	310 W	—	—	—
Quecksilberdampf	—	—	340 W	—	—	389 H	—	—	—	—	—	—
Wasserstoff, schwach feucht	350 W	—	—	—	—	—	—	236 W	207 W	—	—	—
Wasserstoff, rein	300 W	—	—	—	300 ¹⁾	290	280	190 W	168 W	185 M	169 M	172 M
Stickstoff, schwach feucht	298 C	—	—	295 W	290 W	230 W	213 W	224 W	—	—	—	—
Stickstoff, rein	260 W	256 W	—	—	262 W	262 W	260 W	—	207 W	178 M	125 M	170 M
Helium	232 W	—	226 M	—	—	—	—	—	—	80 M	78,5 M	69 M
Argon	226 St	—	—	—	—	—	—	100 St	—	—	—	—
Wasserdampf	167 St	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ammoniak	469 C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Stickoxyd	562 C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	373 (?) C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<div> <div>W = Warburg, Wied. Ann. 31. p. 545. 1887 40. p. 1. 1900.</div> <div>C = Capatick, Proc. Roy. Soc. 63. p. 356. 1898.</div> <div>St = Strutt, Phil. Mag. März 1900. Inaug.-Diss. Berlin 1901.</div> <div>H = Heuse, M = Mey.</div> </div>												

1) Die oberen Zahlen für gebrauchte, durch Zerstäubung gereinigte Metallflächen, die unteren für ungebrauchte.

tung zu bestätigen, daß im allgemeinen die Reihenfolge der Metalle nach abnehmendem Kathodengefälle in jedem Gase dieselbe ist. Platin hat stets das höchste, Aluminium ein niedrigeres, Magnesium noch ein geringeres Gefälle, dann folgt Natrium und mit dem kleinsten Gefälle Kalium. Dieselbe Reihe tritt auf, wenn man die Metalle nach ihren spezifischen Gewichten ordnet oder nach der Verwandtschaft zu Sauerstoff oder nach der Voltaschen Spannungsreihe. Der von Hrn. Heuse gefundene Wert 389 Volt für Stahl in Quecksilberdampf weicht davon ab, indessen bleibt in Quecksilberdampf eine Stahlkathode wohl kaum als solche rein erhalten. Das absonderliche Verhalten der Kalium-Natriumlegierung, die in Stickstoff und Wasserstoff ein niedrigeres Gefälle hat, als die reinen Metalle, hängt wohl mit dem Entstehen der chemischen Verbindungen zusammen. Wo eine chemische Reaktion nicht stattfindet, in Helium, liegt der Wert für die Legierung zwischen denen der reinen Metalle.

Ergebnisse.

1. Unter dem Einfluß der elektrischen Entladungen an Alkalikathoden entstehen in Stickstoff die Verbindungen NK_3 und NNa_3 , in Wasserstoff wahrscheinlich KH und NaH .
2. Die Bindung von Stickstoff ist an der Kathode reichlicher als an der Anode und bei der Legierung proportional dem durchgeschickten Strom.
3. Das Entstehen dieser Verbindungen gibt ein ausgezeichnetes Mittel, die seltenen Gase von Beimengungen der gewöhnlichen zu reinigen, indem man sie elektrischen Entladungen in einer Röhre mit Kalium-Natriumkathode aussetzt.
4. Das Anodengefälle an einer Kalium-Natriumlegierung in Helium ist verhältnismäßig hoch und bestätigt Skinners Behauptung, daß die Metalle mit niedrigem Kathodengefälle ein hohes Anodengefälle haben.
5. Die normalen Kathodengefälle betragen in Volt:
 - a) in Stickstoff: für Quecksilber 226, Natriumamalgam 185, Natrium 178, Kalium 170, Kalium-Natriumlegierung 125;
 - b) in Wasserstoff: für Natrium 185, Kalium 172, Kalium-Natriumlegierung 169;

c) in Helium: für Natrium 80, Kalium-Natriumlegierung 78,5, Kalium 69.

6. Demnach zeigen die Alkalimetalle in Helium, gegen welches sie chemisch indifferent sind, die niedrigsten bis jetzt konstant hergestellten Kathodengefälle.¹⁾

Vielleicht besteht ein Zusammenhang zwischen dieser Erscheinung und der von Elster und Geitel gefundenen großen lichtelektrischen Empfindlichkeit dieser Metalle.

Vorstehende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Hrn. Prof. Warburg habe ich für vielfache Anregung und Unterstützung bei dieser Untersuchung sehr zu danken.

1) Strutt fand (vgl. Tabelle) das Kathodengefälle an Platin in Helium ungefähr ebenso groß wie in Stickstoff. Dem Helium an sich kommt daher keineswegs ein besonders kleines Kathodengefälle zu.

(Eingegangen 27. Januar 1903.)

7. Apparate zum Bestimmen der Temperaturänderungen beim Dehnen oder Tordieren von Drähten; von A. Wassmuth.

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien.
Mathem.-naturw. Klasse 111. Abt. IIa. Juli 1902.)

I.

Wird ein Metalldraht gedehnt, so kühlt er sich etwas ab; er erwärmt sich, wenn der dehnende Zug vermindert wird und der Draht sich zusammenzieht. Mit der experimentellen Bestimmung dieser Temperaturänderungen haben sich nach Joule besonders Edlund¹⁾, Haga²⁾ und Wassmuth³⁾ beschäftigt und hierbei auch den Nachweis der Übereinstimmung der Versuche mit der von Thomson aus der mechanischen Wärmetheorie abgeleiteten Formel erbracht. Haga verfuhr dabei so, daß er um den zu dehnenden Hauptdraht einen sehr dünnen Draht eines anderen Metalles wickelte und das so entstandene Thermoelement mit einem hoch astasierten Galvanometer verband; die Stelle der Umwicklung mußte dabei, um die *mittlere* Temperaturänderung des ganzen Drahtes zu erhalten, wiederholt gewechselt werden.

Wassmuth zerschnitt den zu dehnenden Draht in mehrere gleich lange Stücke, brachte an jedes Stück ein Thermoelement an und verband die Drahtstücke durch feste Holzprismen zu einer nun unschwer zu dehnenden Drahtvorrichtung; die Thermoelemente waren durch feinere Drähte verbunden und hintereinandergeschaltet und lieferten gewiß die *mittlere* Temperatur. Die Wirkung war nun auch beträchtlich höher wie bei einem Elemente; so stieg unter Anwendung von

1) Edlund, Pogg. Ann. 126. p. 539. 1865.

2) H. Haga, Wied. Ann. 15. p. 1. 1882.

3) A. Wassmuth, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 97. p. 52. 1888.

zehn Thermoelementen statt eines der Ausschlag nahe auf das Fünffache.

Ein kleines Kohlrausch-Hartmannsches Galvanometer gab schon unastasiert einige Centimeter als Ablenkung. Auch zur quantitativen Bestimmung, bez. zur Ermittlung des mechanischen Wärmeäquivalentes zeigte sich diese „Drahtvorrichtung“ geeignet, ja es gelang Wassmuth sogar, den Einfluß der *Magnetisierung* solcher Stäbe auf diese Temperaturänderungen ϑ mit Sicherheit festzustellen. So erhielt derselbe für ϑ :

Unmagnetisch	0,1126° C.	
Magnetisiert	0,1148° C.	0,1139° C.
Entgegengesetzt magnetisiert . . .	0,1170° C.	0,1159° C.
Wiederm un magnetisch	0,1125° C.,	

sodaß ϑ durch das Magnetisieren von 0,1126 auf 0,1154, d. i. um $2\frac{1}{2}$ Proz. erhöht wurde.

So klein demnach diese Änderungen der Temperaturen ϑ waren, so ließen sie sich doch, wie man sieht, mit Sicherheit nachweisen.

Diese Erfolge mit der erwähnten „Drahtvorrichtung“ veranlaßten Prof. A. Naumann einen handlichen Dehnungsapparat herzustellen, der auch zu Demonstrationsversuchen dienen sollte. Die Drahtvorrichtung wurde im wesentlichen beibehalten, doch wurde statt der bisherigen horizontalen Lage derselben die *vertikale* Aufstellung, und zwar in Form von *zwei parallelen Zweigen* gewählt (Fig. 1). An jeden der sechs gleich langen Stahldrähte (von 1,5 mm Dicke) wurden Thermoelemente (aus Konstantan und Eisen) gelötet, die durch feine Drähte verbunden, hintereinander geschaltet waren; die Enden der Stahldrähte wurden umgebogen und fest durch Stäbe aus hartem Holze verbunden. Die zwei Zweige (von je drei Elementen) wurden parallel zueinander in einem stark gebauten Holzrahmen derart untergebracht, daß die beiden oberen Enden an zwei außen am Rahmen stehenden Flügelschrauben festgemacht wurden, während die beiden unteren Enden mit dem Querbalken eines eisernen Winkelhebels verbunden wurden. Deckel aus Pappe, leicht wegnehmbar, schützten die beiden Zweige vor Luftströmungen.

Wurde nun ein Gewicht ($\frac{1}{2}$ kg oder 1 kg) außen an dem Winkelhebel weiter weg verschoben, so wurden beide Zweige gedehnt und der auftretende, in seiner Stärke bald verschwindende Thermostrom machte sich an einem eingeschalteten Galvanometer von kleinem Widerstande sofort bemerkbar.

Vor Beginn des Versuches wurden die drei Thermoelemente des einen Zweiges *gegen* die drei Thermoelemente

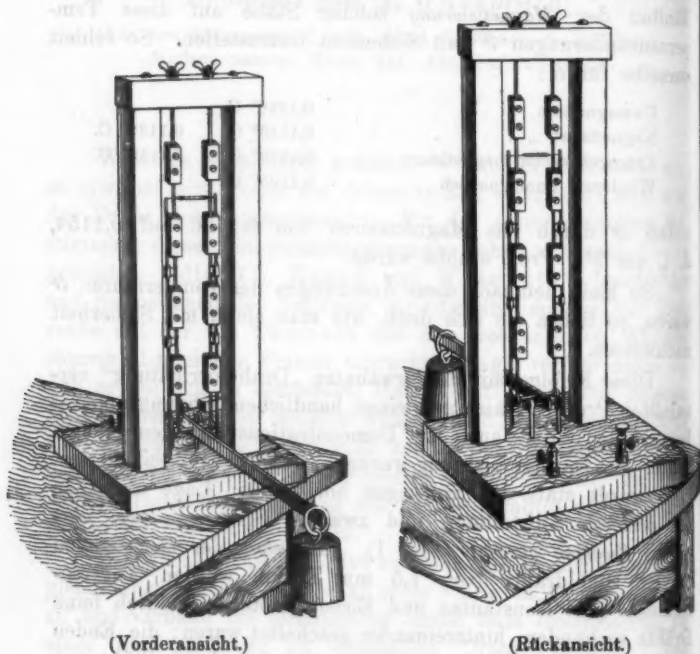


Fig. 1.

des zweiten Zweiges geschaltet und die Flügelschrauben oben so lange angezogen, bez. gelüftet, bis beim Dehnen *kein* Strom hindurchging; man konnte dann annehmen, daß in dieser Stellung der Flügelschrauben beide Zweige gleich stark gespannt waren. Erst hierauf wurden die sechs Thermoelemente hintereinander geschaltet und mittels eines Kommutators mit dem Galvanometer verbunden.

War das dehnende Gewicht P verschoben worden, so wurde der erste Ausschlag A , dann die ersten, zweiten, dritten . . . Distanzen der Umkehrpunkte, d. i. die Größen $x_1 - x_2$, $x_2 - x_3$, $x_3 - x_4$, $x_4 - x_5$ beobachtet; beim Zusammenziehen ergaben sich davon nicht viel verschiedene Ausschläge: $\frac{1}{2}$, $x_1 - x_2$ etc. Außer dem Dämpfungsverhältnisse k , der Schwingungsdauer T der Galvanometernadel mußte auch der Widerstand r der ganzen Leitung ermittelt werden; es geschah dies mit Hülfe eines kleinen, seitlich geschalteten Magnetinduktors, indem unter Anwendung der Multiplikationsmethode die Bögen verglichen wurden, wie sie den Widerständen r und $r + 2$ Ohm entsprachen.

Schließlich war noch eine Konstante E , d. i. jene Ablenkung zu bestimmen, die der Temperaturdifferenz von 1° (an einer Lötstelle) und dem Widerstande von 1 Ohm entsprach. Zu dem Ende wurde ein den übrigen genau gleiches Thermoelement mit seiner einen Lötstelle in schmelzendes Eis gebracht, während die übrigen Stellen die Temperatur der Luft hatten. Bei diesen Versuchen mußte auch die Schwingungsdauer T noch einmal bestimmt werden, da bei einer etwaigen Änderung eine Reduktion — die E sind den T^2 proportional — nötig war. So fand sich z. B. für $T = 4,07''$ bei einer Temperaturdifferenz von $18,4^\circ$ und einem Gesamtwiderstande von $100 + 2,4$ Ohm ein Ausschlag von 294,0 mm, sodaß

$$E = \frac{294,0 \times 102,4}{18,4} = 1634$$

und

$$6.E = 9804$$

wird.

An der Hand der von Edlund, Haga und Onnes gegebenen strengen Formeln lassen sich dann, wenn noch eine gewisse, stets sehr kleine Abkühlungskonstante h experimentell ermittelt wird, die Resultate zur Berechnung der erzielten Temperaturänderung ϑ gewinnen.

Mit Rücksicht auf den vorliegenden Apparat, wo schon ein dickerer ($d = 1,5$ mm) Stahldraht zur Anwendung kam, kann man, falls nicht die größte Genauigkeit verlangt wird, folgende einfache, aus den allgemeinen Gleichungen durch Reihen-

entwickelungen abgeleitete Regeln verwenden. Man rechne zuerst die stets gegen 1 kleine Größe $z = hT$ als Mittel aus:

$$\begin{aligned} z &= \frac{1}{k^3} \left[\frac{1}{k} \frac{x_1 - x_2}{x_3 - x_4} - 1 \right], \\ (1) \quad -z &= \frac{1}{k^3} \left[\frac{1}{k} \frac{x_3 - x_4}{x_1 - x_2} - 1 \right], \\ z &= \frac{1}{k^4} \left[\frac{1}{k} \frac{x_3 - x_4}{x_1 - x_2} - 1 \right]; \end{aligned}$$

bestimme dann mit dem so erhaltenen z die Größe X_0 aus:

$$(2) \quad X_0 = \frac{k}{1+k} \frac{x_1 - x_2}{1 + z \left(k^3 - \frac{k}{1+k} \right)},$$

ziehe X_0 vom ersten Ausschlage A , bez. Z ab, sodaß also:

$$(3) \quad X = A - X_0$$

wird, und erhält die Temperaturänderung ϑ aus:

$$(4) \quad \vartheta = \frac{X \cdot r}{(1+z) \cdot 6E},$$

wo also r den Gesamtwidestand und E die oben erwähnte Konstante bedeutet.

So findet z. B. Haga (26. September 1880) für

$$h = \frac{z}{T} = 0,0114,$$

während die obige Formel (1 a) für

$$h = 2,89, \quad T = 6,44, \quad x_1 - x_2 = 32,7, \quad x_3 - x_4 = 9,4$$

den Wert:

$$h = 0,0124$$

ergibt.

Desgleichen ergaben Beobachtungen Hagas vom 30. September 1880 als Mittel

$$h = 0,0127,$$

während die Gleichung (1 a) für

$$h = 2,44, \quad T = 6,55, \quad x_1 - x_2 = 22,4, \quad x_3 - x_4 = 6,0$$

den Wert

$$h = 0,0136$$

liefert.

Die Brauchbarkeit der Formeln (2) und (4) wird sich weiter unten erweisen.

Von den mit dem obigen Apparate ausgeführten Versuchen mögen zuerst einige mehr qualitative erwähnt werden, bei denen die verschobenen Gewichte $\frac{1}{2}$ kg und 1 kg waren und sich demnach die Temperaturänderungen nahe wie 1 zu 2 verhalten sollten. Es wurde (10. Dezember 1901) beobachtet:

	Erster Aus Schlag	Erste	Zweite	Dritte	Vierte
		Distanz der Umkehrpunkte, d. i.			
		$x_1 - x_2$	$x_2 - x_3$	$x_3 - x_4$	$x_4 - x_5$
Dehnen durch Verschieben von $\frac{1}{2}$ kg	$A = 91,1$	74,9	45,5	44,8	23,5
Zusammenziehen durch Verschieben von $\frac{1}{2}$ kg	$Z = 93,2$	72,2	46,8	42,7	—
Dehnen durch Verschieben von 1 kg	$A = 176,2$	147,2	89,2	88,2	47,6
Zusammenziehen durch Verschieben von 1 kg	$Z = 193,9$	159,0	93,5	92,2	47,8

Man findet hieraus im ersten Falle $z = 0,121$ als Mittel aus 0,126, 0,101 und 0,135 und sieht, daß der Quotient $x_1 - x_2 / x_3 - x_2 = 1,646$ im ersten und 1,648 im zweiten Falle ist, weshalb dasselbe z auch hier gilt. Mit $k = 1,335$ ergibt sich nach Gleichung (2):

$$X_0 = \frac{k}{1+k} \frac{x_1 - x_2}{1+z \left(k^2 - \frac{k}{1+k} \right)} = 0,572 \times \frac{x_1 - x_2}{1,146} = 0,499 \times (x_1 - x_2),$$

d. h. es ist sehr nahe:

$$X_0 = \frac{1}{2} (x_1 - x_2).$$

Demnach sollte die Abkühlung im ersten Falle proportional sein der Zahl:

$$91,1 - \frac{1}{2} 74,9 = 53,6$$

und die Erwärmung dabei proportional:

$$93,2 - \frac{1}{2} 72,2 = 57,1,$$

also die Temperaturänderung im Mittel proportional der Zahl 55,35 sein. Für den zweiten Fall wären die entsprechenden Zahlen

$$176,2 - \frac{1}{2} 147,2 = 102,6$$

und

$$193,9 - \frac{1}{2} 159,0 = 114,4,$$

d. i. im Mittel 108,5 sein. Die Zahlen 108,5 und 55,35 verhalten sich wie 1,96 zu 1, also nahe wie 2 zu 1.

Eine andere Beobachtung vom 17. März 1902 lieferte mit $k = 1,265$, $T = 4,07$ die Werte bei der Dehnung:

$$A = 54,1 \mid x_1 - x_2 = 46,9 \mid x_3 - x_2 = 32,0 \mid x_3 - x_4 = 30,9 \mid \\ x_5 - x_4 = 19,4 \mid z = 0,0973$$

und ergaben die *strengen* Formeln für X_0 die Zahlen 24,6 und 26,4, d. i. im Mittel 25,5, während die angenäherte Formel (2) den Wert $X_0 = 25,9$ erbringt.

Wird, um gleichförmig vorzugehen, dieser letztere Wert genommen, also

$$X = 54,1 - 25,9 = 28,2$$

gesetzt, so erhält man für die Abkühlung ϑ , mit $r = 2,41$, den Wert:

$$\vartheta_1 = \frac{Xr}{(1-z) \cdot 6E} = \frac{28,2 \times 2,41}{0,9027 \times 9804} = 0,00767^\circ.$$

Die Werte beim Zusammenziehen waren:

$Z = 52,7$, $x_1 - x_2 = 40,7$, $x_3 - x_2 = 28,1$, $x_3 - x_4 = 26,5$; sie lieferten

$$z = 0,0872, \quad X_0 = 20,9$$

und

$$\vartheta_2 = \frac{31,8 \times 2,41}{0,9128 \times 9804} = 0,00856,$$

sodaß für ϑ ein Mittelwert $\vartheta = 0,00812^\circ$ resultiert.

Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit der von Thomson gegebenen Formel:

$$(5) \quad \vartheta = \frac{t \alpha P}{W c A},$$

worin t die absolute Temperatur gleich 290° , $\alpha = 0,00001156$ den linearen Ausdehnungskoeffizienten, $c = 0,118$ die spezifische Wärme, $A = 425$ kg m das mechanische Wärmeäquivalent, $W = 0,0138$ kg das Gewicht eines Meters und $P = \frac{1}{2}$ kg die

Spannungszunahme für jeden einzelnen der beiden parallelen Drähte beim Dehnen bedeutet. Die Ausrechnung ergibt:

$$\vartheta = 0,00808^{\circ},$$

also nur eine geringe Abweichung von dem beobachteten Werte.

In einem anderen Falle (29. März 1902 waren für

$$r = 2,673, \quad T = 4,2, \quad k = 1,28:$$

	Erste Ausschläge	$x_1 - x_2$	$x_2 - x_3$	$x_3 - x_4$	$x_4 - x_5$	ϑ	Mittel
Bei der Verschiebung von $\frac{1}{2}$ kg	$A = 55,0$ $Z = 51,1$	51,3 37,8	34,7 25,5	32,6 25,0	19,8 15,8	0,00808 0,00872	$\vartheta_I =$ 0,00840
Bei der Verschiebung von 1 kg	$A = 101,5$ $Z = 99,5$	87,4 79,7	60,1 53,2	59,0 51,1	36,0 31,4	0,01566 0,01640	$\vartheta_{II} =$ 0,01603

und es ist wirklich:

$$\frac{1}{2} \vartheta_{II} = 0,00802$$

nicht viel verschieden von $\vartheta_I = 0,00840$ und dem berechneten $\vartheta = 0,00808^{\circ}$.

Alle diese Daten bekunden, daß die obige Form des Dehnungsapparates brauchbare Resultate liefert.

II.

Nicht allein bei der Dehnung, sondern auch bei der Torsion von Metalldrähten tritt eine Abkühlung ein. So hat schon 1878 W. Thomson darauf hingewiesen, daß ein tordierter Draht bei weiterer Torsion um den Winkel dw sich um einen genau berechenbaren Betrag abkühlen müsse. Ist nämlich Fdw die bei der Torsion um dw aufgewandte Arbeit, t die absolute Temperatur, A das mechanische Wärmeäquivalent, so ist die bei dieser Torsion um dw absorbierte Wärme dH

$$(6) \quad dH = - \frac{t}{A} \frac{dF}{dt} dw,$$

wenn der Index w , wie gebräuchlich, andeuten soll, daß bei der Differentiation nach t der Winkel w als konstant anzusehen ist. Nun ist bekanntlich:

$$(7) \quad F = \frac{E}{2(1+\mu)} \cdot \frac{\pi}{2} \frac{r^4}{l} w,$$

wenn $E/2(1+\mu)$ den Torsionsmodul, l die Länge und r den Halbmesser des kreisförmigen Querschnittes des Drahtes vorstellt. Für Metalldrähte nimmt der Torsionsmodul und mit ihm das rückwirkende Torsionsmoment F mit steigender Temperatur ab, d. h. es ist dE/dt_w negativ, H positiv oder die Torsion ist wirklich mit einer Abkühlung verbunden. Sieht man von den sehr kleinen Änderungen des l und r mit der Temperatur ab und nennt $n/10^4$ die relative Abnahme des Torsionsmoduls bei einer Temperaturerhöhung um 1° , so wird:

$$(8) \quad \frac{1}{F} \frac{dF}{dt_w} = - \frac{n}{10^4}.$$

Durch Benützung dieses Ausdruckes und eine nachträgliche Integration erhält man, wie ich 1889¹⁾ zeigte, für die Abkühlung ϑ eines Drahtes (vom kreisförmigen Querschnitte) von der spezifischen Wärme c , dem Gewichte m/l der Längeneinheit, wenn der Torsionswinkel von w_0 auf w_1 gebracht wird, den Wert

$$(9) \quad A \left(\frac{m}{l} \right) c \vartheta = t \cdot \frac{n}{10^4} \cdot \frac{E}{2(1+\mu)} \cdot \frac{\pi}{2} r^4 \cdot \frac{1}{2} \frac{w_1^2 - w_0^2}{r^2}.$$

Diese (dimensionsgleiche) Formel lehrt nicht allein die Unabhängigkeit des ϑ von l , sondern zeigt vor allem, welchen bedeutenden Einfluß die Dicke $2r$ des Drahtes auf ϑ ausübt; die Abkühlung — und entsprechend auch die Erwärmung bei der Detorsion — wächst eben, gleiche Torsionen vorausgesetzt, in gleicher Weise wie der Querschnitt des Drahtes. Nun wird durch das Anlöten eines Thermoelementes an einen dünnen Draht der Querschnitt desselben wesentlich geändert, weshalb es sich empfiehlt, dickere Stäbe zu tordieren.

Es gelang mir (l. c., p. 1402 etc.) die Abkühlung bei der Torsion, bez. Erwärmung bei der Detorsion sicher nachzu-

1) A. Wassmuth, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 98. (IIa.) p. 1397. 1889.

weisen und die gute Übereinstimmung der Beobachtung ($0,00191^\circ$) mit der Rechnung ($0,00195^\circ$) zu zeigen. So wurden z. B. sechs Drahtstücke aus Stahl durch kurze, feste Holzstücke zu einer einzigen, horizontal aufgestellten Drahtverbindung vereinigt, an jedes dieser Stahlstücke ein Thermoelement sorgfältigst gelötet, alle sechs Thermolemente unter sich und mit einem Galvanometer verbunden und dann, unter Beachtung verschiedener Schutzmaßregeln, die beiden Torsionen w_0 und w_1 vorgenommen; die stets sehr kleinen Ausschläge wurden mit denen bei der Dehnung verglichen und so die allerdings sehr kleinen Temperaturänderungen bestimmt.

Prof. A. Naumann hat den erwähnten Apparat in zweckmäßiger Weise abgeändert (vgl. Fig. 2). Drei Stahlstücke der

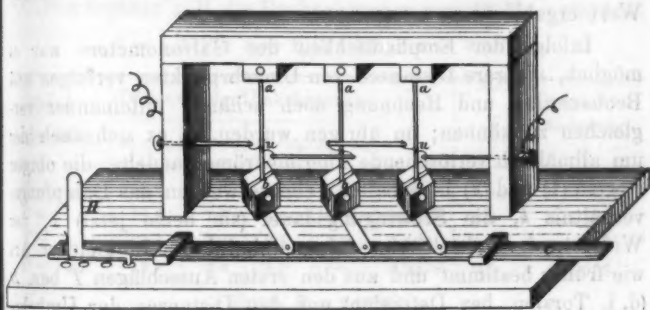


Fig. 2.

gleichen Sorte wie oben (I) wurden in einer Ebene vertikal und parallel zueinander so aufgestellt, daß ihre oberen Enden a in Ruhe verblieben, während die unteren Enden b gleichzeitig durch Verschieben einer mit ihnen durch drei Querstücke verbundenen Holzleiste cc um gleiche Beträge tordiert wurden. Die Enden der Stahlstücke wurden zu dem Ende umgebogen, zwischen die Backen von harten Holzstücken gebracht und kräftig verschraubt. Alle drei Drähte wurden in der Ebene eines starken Holzrahmens so untergebracht, daß die oberen Enden a fest mit dem obersten Querstück des Rahmens verschraubt waren, während die unteren Enden b durch starke, rechtwinklig angebrachte Messingstreifen mit der schon erwähnten Holzleiste cc in Verbindung standen. Diese Leiste,

mit Hilfe einer seitlichen Handhabe H verschiebbar, hatte überdies ihre eigene Führung und trug an einem Winkelhebel einen Sporn, um zwei ganz bestimmte Torsionen, bez. Detorsionen herstellen zu können. Die Länge der zu tordierenden Stahlstücke (von der Dicke 1,5 mm) betrug 7,5 cm, jedes Stahlstück trug (ungefähr 1 cm unter seiner Mitte) ein Thermoelement α ; alle drei Thermoelemente waren hintereinander und schließlich mit dem Galvanometer verbunden. Ein Kasten aus Pappe und Watte schützten vor Luftströmungen.

Wie man sieht, gewährt diese Anordnung, abgesehen von ihrer Handlichkeit, den Vorteil, daß man sicher ist, daß jeder Draht gleiche Torsionen ausführt, während die frühere, von mir angegebene Drahtverbindung nur einen gewissen mittleren Wert ergab.

Infolge der Empfindlichkeit des Galvanometers war es möglich, mehrere Distanzen von Umkehrpunkten verfolgen und Beobachtung und Rechnung noch schärfer miteinander vergleichen zu können; im übrigen wurden, da es sich auch hier um allmählich verlöschende Thermostrome handelte, die obigen Regeln (1) und (2) beibehalten; ebenso wurden das Dämpfungsverhältnis k , die Schwingungsdauer (sie heiße jetzt) τ , der Widerstand r mittels eines Magnetoinduktors in gleicher Art wie früher bestimmt und aus den ersten Ausschlägen T bez. D (d. i. Torsion, bez. Detorsion) und den Distanzen der Umkehrpunkte $x_1 - x_2$, $x_2 - x_3$ etc. die Größen z , X_0 , $X = T - X_0$ bez. $X = D - X_0$, und schließlich die Temperaturänderung

$$\vartheta = \frac{Xr}{(1 - \kappa) 3E},$$

wo E die gewisse thermoelektrische Konstante ist, ermittelt. Die obige Formel (9) gab das „berechnete“ Resultat.

Zur Verhütung einer permanenten Torsion wurden nun schon um w_0 tordierte Drähte um den Winkel $w_1 - w_0$ weiter tordiert. Diese Winkel w_0 und w_1 wurden durch Längenabmessungen aus rechtwinkligen Dreiecken berechnet und ergab sich:

$$w_0 = 11,09^\circ = 0,1936$$

und

$$w_1 = 20,28^\circ = 0,3540.$$

Nimmt man für Stahl nach den Versuchen Katzenelsohns¹⁾, die unter Mitwirkung des Hrn. v. Helmholtz ausgeführt wurden, die Zahl $n = 3,10$, da einer Erwärmung des Stahldrahtes von 0° auf 100° eine Abnahme des Torsionsmoduls (7505 kg. mm^2) um 3,10 Proz. entsprach, so ist demnach die der vorliegenden Torsion entsprechende Temperaturänderung ϑ zu berechnen aus:

$$\vartheta = \frac{(273 + 17)}{4,19 \times 10^7 \times 0,118} \times \frac{3,10}{10^4} \times 7505 \times 981 \times 10^8 \times \frac{\pi}{2} \\ \times \frac{2,294}{10^4} \times \frac{1}{3} \frac{0,3540^\circ - 0,1936^\circ}{7,5^\circ},$$

d. h. es soll sein

$$\vartheta = 0,003765.$$

Nun ergaben z. B. die Beobachtungen vom 22. März 1902 bei

$$k = 1,259, \quad r = 1,49 \text{ Ohm}, \quad \tau = 4,08'':$$

Erster Ausschlag	Distanzen der Umkehrpunkte				α	X	Temperaturänderung ϑ
	$x_1 - x_2$	$x_2 - x_3$	$x_3 - x_4$	$x_4 - x_5$			
$T = 15,0$	13,8	8,3	8,0	—	0,202	8,62	0,00328°
$D = 15,3$	12,4	7,8	7,6	4,2	0,167	9,4	0,00343
$T = 14,6$	13,1	7,4	8,8	5,4	0,180	8,44	0,00313
$D = 15,1$	12,1	8,4	7,5	—	0,0978	9,0	0,00303

$$\text{Mittel: } \vartheta = 0,00322.$$

Desgleichen erhielt ich beim Widerstande $r = 3,38 \text{ Ohm}$, indem nämlich des *Vergleiches* wegen neben dem Torsionsapparate auch noch der Dehnungsapparat eingeschaltet worden war, für die Torsionen und Detorsionen die Werte:

Erste Ausschläge	$x_1 - x_2$	$x_2 - x_3$	$x_3 - x_4$	α	X	ϑ
$T = 5,7$	4,3	2,4	2,3	0,177	3,7	0,00311
$D = 6,9$	5,5	3,9	3,3	0,053	4,0	0,00292

$$\text{Mittel: } \vartheta = 0,00302.$$

1) N. Katzenelsohn, Inaug.-Diss. Berlin 1887. Vgl. A. Winkelmann, Handbuch der Physik 1. p. 287. 1896. — Eine kürzlich erschienene sorgfältige Untersuchung von Schäfer (Ann. d. Phys. 5. p. 220. 1901) bringt für Eisen bei einem Torsionsmodul von 7337 kg/mm^2 eine Abnahme von $3,035\%$, also von den obigen wenig verschiedene Werte.

und beim Dehnen und Zusammenziehen der neuen, früheren Drahtverbindung:

Erste Ausschläge	$x_1 - x_2$	$x_2 - x_3$	$x_3 - x_4$	$x_4 - x_5$	n	X	ϑ
$A = 38,0$	34,0	22,3	23,5	12,2	0,158	21,7	0,00889
$Z = 36,7$	28,3	20,6	—	—	0,0568	21,8	0,00797

Mittel: $\vartheta = 0,00843$.

Wie man sieht, stehen diese beim Tordieren und beim Dehnen erhaltenen Werte sowohl *unter sich*, wie mit den *berechneten Angaben* (0,00377 und 0,00803) in guter Übereinstimmung, was gewiss für die Verwendbarkeit der beiden Apparate spricht. Der Torsionsapparat im Vereine mit dem gebrauchten empfindlichen Galvanometer — ein vierspuliges Spiegelgalvanometer nach du Bois und Rubens von Keiser & Schmidt in Berlin — machten es, wie gezeigt, möglich, selbst bei den Torsionen außer den ersten Ausschlägen noch mehrere Distanzen der Umkehrpunkte beobachten zu können.

Es steht zu erwarten, daß man nun auch im stande sein wird, die Temperaturänderungen ϑ beim Tordieren von Drähten aus *anderen* Stoffen als Stahl zu verfolgen; solche Stoffe sind z. B. mit sehr hoher Änderung des Torsionsmodul (d. i. mit großem n) in absteigender Reihe¹⁾: Blei, Zink, Aluminium, Silber, Messing, Neusilber, Kupfer, Gold etc., für die sich also aus dem beobachteten ϑ durch Vergleich mit der Rechnung das n mit mehr oder minder großer Sicherheit *auf neuem Wege* ermitteln lassen wird. Die interessante Frage, ob nach Graetz²⁾ für Kautschuk n *negativ* zu nehmen ist, muß sich auf diese Art sicher entscheiden lassen.

Man kann aber noch einen Schritt in dieser Richtung weiter gehen. Wie sich aus den Temperaturänderungen ϑ_1 beim Dehnen das mechanische Wärmeäquivalent mit Sicherheit bestimmen ließ, so hätte sich ebensogut der lineare Ausdehnungskoeffizient α , der dem ϑ_1 proportional ist, aus den beobachteten ϑ_1 ermitteln lassen. Wichtiger wird dieser Gedanke schon für die Torsionsbeobachtungen; nach der von

1) A. Winkelmann, Handbuch der Physik 1. p. 271. 1896.

2) l. c. p. 1406.

mir nun ausgebildeten Methode kann man die Temperaturänderungen ϑ_3 beim Tordieren mit einiger Sicherheit bestimmen und nun umgekehrt durch Vergleichung mit der Formel einen neuen Weg gewinnen, die Abnahme des Torsionsmomentes F mit der Temperatur, d. i.

$$\frac{1}{F} \frac{dF}{dt} = - \frac{n}{10^4}$$

zu berechnen. Man findet nun durch logarithmisches Differenzieren der Gleichung (7), daß

$$(10) \quad \frac{1}{F} \frac{dF}{dt} = \frac{1}{E} \frac{dE}{dt} - \frac{1}{1+\mu} \frac{d\mu}{dt} + 3\alpha$$

ist, sodaß es also nur noch einer Bestimmung von $1/E \, dE/dt$ bedarf, um aus (10) den Betrag von $d\mu/dt$ auf neue Weise zu erhalten.

Ein solcher an und für sich neuer Weg bietet sich dar in der Betrachtung der Temperaturänderungen ϑ_3 , wie sie beim weiteren Belasten eines auf beiden Enden frei aufliegenden Stabes durch Anbringen von Gewichten in der Mitte auftreten müssen; es läßt sich zeigen¹⁾, daß sich aus den beobachteten ϑ_3 der Ausdruck:

$$\frac{1}{E} \frac{dE}{dt} + \alpha$$

1) Ist P das in der Mitte wirkende Gewicht, k der Biegungs Pfeil, d. i.

$$h = \frac{P^3}{12 \pi E r^4},$$

so liefern die bekannten Beziehungen:

$$dQ = dU - Pdh = t \cdot dS,$$

wenn die Temperatur t und der Zug P zu Unabhängigen gewählt werden:

$$\frac{\partial h}{\partial t_P} = \frac{\partial S}{\partial P},$$

und deshalb ist für den adiabatischen Vorgang:

$$dQ = t \frac{\partial S}{\partial t_P} dt + t \frac{\partial S}{\partial P} dP = M C_P \cdot dt + t \frac{\partial h}{\partial t_P} dP = 0$$

und

$$dt = - \frac{t}{M C_P} \frac{\partial h}{\partial t_P} dP = + \frac{t}{M C_P} \cdot h \cdot \left[\alpha + \frac{1}{E} \frac{\partial E}{\partial t_P} \right] \cdot dP,$$

d. h. der Zugvermehrung um dP entspricht eine Abkühlung um dt , indem $1/E \, \partial E/\partial t$ für die meisten Stoffe negativ und absolut genommen, viel größer als der lineare Ausdehnungskoeffizient α ist.

berechnen läßt. Solche Beobachtungen vorausgesetzt, wird es möglich sein, die Änderung der Elastizitätskonstante μ mit der Temperatur und $1/E dE/dt$ auf neue Art zu bestimmen.

Nachschrift: Im Juni 1902 gelang es mir, die Abkühlung bei der Biegung eines mit beiden Enden frei aufliegenden Stahlstabes unzweifelhaft nachzuweisen, zu messen und in Übereinstimmung mit der Rechnung zu finden.

(Eingegangen 1. Februar 1903.)

**8. Über Messungen im Bandenspektrum
des Stickstoffs;
von P. Hermesdorf.**

(Auszug aus der Bonner Inaugural-Dissertation.)

Um einen Beitrag zur Untersuchung der Struktur der Bandenspektren zu liefern, habe ich einen Teil des Bandenspektrums des Stickstoffs untersucht, und zwar das Stück, welches Deslandres als die zweite Gruppe bezeichnet; er liegt zwischen $\lambda = 5000$ und $\lambda = 3000 \text{ \AA}$.

Die photographischen Aufnahmen wurden hauptsächlich mit einem großen Konkavgitter von 6,5 m Krümmungsradius mit 110000 Furchen gemacht, zum Teil auch mit Gittern von 308 bez. 100 cm Krümmungsradius, die beiden letzteren Gitter geben jedoch nicht genügende Auflösung, und wurden daher nur zur Messung der Kanten verwertet. Die Bestimmung der Wellenlängen geschah mit Hilfe des auf dieselbe Platte photographierten Bogenspektrums des Eisens. Jede Linie wurde wenigstens dreimal gemessen, und die gefundenen Zahlen zeigen, daß die Mittel im allgemeinen bis auf 0,01 \AA . richtig sein werden. Ich lasse zunächst die Messungen folgen:

λ	λ	λ	λ
3998,470 Kante	3803,414	3800,736	3797,876
3943,140 "	054	539	692
3895,066 "	3802,849	416	430
	573	160	3796,951
3805,112 Kante *	499	3799,777	776
3804,985	269	639	611
729 *	099	432	379
535	3801,911	324	038
262	613	3798,939	3795,912
126	531	796	790
3803,946	298	665	477
818	125	392	277
719	3800,911	050	050

λ	λ	λ	λ
3794,798	3772,739	3748,150	3728,584
261	351	3747,595	3727,671
3793,982	3771,084	349	3725,926
624	3770,693	161	841
3792,980	344	3746,844	3724,769
879	3768,966	256	364
377	609	3745,747	3723,941
3791,666		546	3722,800
095	3755,585 Kante*	100	406
3790,403	427	3744,695	3720,750
807	287	425	028
3789,727	081*	3743,874	
079	3754,608*	650	3710,687 Kante*
3788,854	463	231	410
320	289	3742,600	180
3787,704	077	477	3709,912
549	3753,794	000	628
3786,884	444	3741,293	386
252	3752,991	3740,689	095
3785,780	812	3739,999	3708,856
294	544	880	626
3784,744	422	386	159
160	217	3738,685	045
3783,677	3751,988	444	3707,543
141	717	3737,900	3706,855
3782,461	478	286	3705,433
015	422	3736,934	036
3781,528	189	340	3704,389
3780,720	3750,956	3735,848	3703,340
272	744	366	641
3779,802	583	3734,863	3702,939
3778,905	366	321	810
486	235	3733,746	011
042	3749,967	267	3701,970
3777,042	568	3732,758	3700,648
3776,635	395	068	095
195	220	3731,597	3699,940
3775,113	084	116	471
3774,716	3748,716	3730,334	086
216	533	3729,881	3698,788
3773,129	394	416	248

λ	λ	λ	λ
3697,983	3570,832	3553,416	3534,047
595	578	3554,687	3533,949
3696,949	434	324	802
863	201	3553,949	611
347	058	136	328
3695,683	3569,804	3552,778	056
	518	410	3532,772
3672,009 Kante	218	3551,633	627
	012	190	428
3577,088 Kante*	3568,914	3550,850	274
3576,892	552	3549,881	052
714*	178	546	3531,743
565	3567,976	211	502
349*	551	3548,176	308
221	280	3547,853	092
3575,910	3566,974	541	3530,798
820	462	3546,425	560
690	346	107	423
560	3565,951	3545,805	020
473	338	3544,625	3529,743
216	3564,872	326	546
109	241	034	213
3574,880	3563,719	3542,775	3528,915
780	152	476	628
613	3562,996	188	137
455	535	3540,867	004
300	020	608	3527,642
014	3561,733	335	263
3573,756	236		058
474	3560,785	3536,810 Kante	3526,610
159	425	684	344
021	3559,997	456	050
3572,834	534	305	3525,522
513	064	153	393
236	3558,654	016	013
115	204	3535,743	3524,420
3571,872	3557,647	341	3523,915
586	261	3534,982	271
371	3556,848	633	3522,767
269	194	484	209
093	3555,810	241	027

λ	λ	λ	λ
3521,564	3371,486 Kante	3362,851	3349,395
018	217	643	094
3520,762	3370,833	194	3348,312
433	217	061	025
242	3369,841	3361,752	3347,727
3519,827	447	233	3346,900
447	339	3360,835	624
015	199	316	3348
3518,535	3368,980	3359,870	3345,449
082	748	250	163
3517,670	540	3358,868	3344,920
240	266	423	3343,946
3516,682	233	195	689
273	3367,762	3357,828	450
3515,865	642	386	3342,414
222	538	106	3341,910
3514,846	415	3356,733	3340,829
445	304	3355,973	595
3513,725	183	611	384
344	3366,995	233	
3512,988	770	3354,784	3309,800 Kante
200	576	452	3285,260 "
3511,832	293	101	3268,036 "
476	3365,919	3353,573	3159,238 "
3510,598	639	250	3135,900 "
233	020	3352,311	3116,747 "
3509,891	3364,776	007	3104,124 "
3508,961	294	3351,680	
626	3363,963	012	3857,75 "
0279	620	3350,718	3642,51 "
	463	396	3338,83 "
3500,508 Kante	106	3349,670	

Betrachtet man eine Bande genauer, so sieht man, daß in ihrer Kante — welche ausnahmslos nach Rot zu liegt — drei starke Linien vorhanden sind. Dann folgt eine Masse dichtgedrängter, auch mit dem großen Gitter noch lange nicht genügend getrennter Linien, bis sich im Verfolg der Bande Gruppen von je drei Linien herausheben, die allmählich weiter auseinander rücken, während jedes Triplet selbst immer enger wird. Man kann also sagen, daß jede Bande mindestens drei

Linienreihen enthält, die in jenen drei starken Linien der Kante beginnen und weiterhin die Triplets bilden. In dem Zwischenstück aber kann man sie nicht verfolgen.

Für die Reihen der Bandenspektren sind von Deslandres¹⁾ drei Gesetze aufgestellt worden:

1. Die Wellenlängen oder Schwingungszahlen der Linien einer Reihe lassen sich nach der Gleichung $1/\lambda = Bn^2 + C$ berechnen, wo C die Schwingungszahl der Kante ist, n die Ordnungszahl der Linie bedeutet, also für die Kante gleich 0, für die folgenden Linien gleich 1, 2, 3 . . . zu setzen ist.

2. Die Reihen, die innerhalb einer Bande liegen, also nahezu von derselben Stelle ausgehen, sind identisch, d. h. für sie soll nur C etwas verschiedene Werte haben.

3. Auch die Schwingungszahlen der Kanten lassen sich so ordnen, daß man eine Anzahl identischer Reihen erhält, die ebenso gebaut sein sollen, wie die Linienreihen.

Es handelt sich um eine Prüfung dieser Gesetze. Nehme ich z. B. die dritte Reihe der bei etwa $\lambda = 3805$ beginnenden Bande. Nimmt man von da an, wo die Triplets deutlich zu erkennen sind, immer die dritte Linie als zu dieser Reihe gehörig, so ergibt sich in Schwingungszahlen folgende Tabelle.

$1/\lambda$	Differenz	Differenz	$1/\lambda$ berechnet	Differenz
2805,646	857		2805,656	0
6,503	893	36	6,503	0
7,396	973	80	7,404	- 8
8,369	987	14	8,343	+ 26
9,356	1080	43	9,398	+ 38
2810,406	1072	42	10,871	+ 35
11,478	1132	60	11,448	+ 30
12,610	1161	29	12,569	+ 41
13,771	1219	58	13,734	+ 37
14,990	1237	18	14,943	+ 47
16,227	1300	63	16,196	+ 31
17,527	1327	27	17,498	+ 34
18,854	1380	53	18,844	+ 10
20,234	1409	29	20,229	+ 5
21,643	1471	62	21,758	- 115
23,114			23,281	- 117

¹⁾ Vgl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie 2.

In der ersten Kolumne stehen die gemessenen Schwingungszahlen, in der zweiten die Differenzen, in der dritten die zweiten Differenzen, diese sind gleich $2B$ der Deslandres'schen Formel, sollten also identisch sein. Nehmen wir an, die Formel gelte, so würden die Schwankungen durch Beobachtungsfehler zu erklären sein. Wir können dann auch ohne Kenntniss der Ordnungszahl n der vorliegenden Linien in folgender Weise das Gesetz prüfen: wir nehmen den Mittelwert aller zweiten Differenzen, er ist 0,044. Wir gehen von der ersten Linie aus und addieren die erste Differenz 0,857 hinzu, so haben wir die zweite Linie; dazu addieren wir $0,857 + 0,044$ und erhalten die dritte Linie; durch Addition von $0,857 + 2 \times 0,044$ finden wir die vierte etc. In dieser Art sind die Zahlen der vierten Kolumne berechnet, während die fünfte die Differenzen Rechnung-Beobachtung gibt. Diese Differenzen zeigen sofort, daß das Gesetz nicht gilt: man kann die positiven Differenzen im Anfang zum Teil verschwinden lassen, wenn man $2B$ etwas größer wählt, dann werden aber die negativen Differenzen am Ende noch größer.

Noch in anderer Weise kann man das Gesetz prüfen: nennt man die Ordnungszahl der ersten Linie x , so ist die der letzten $x + 15$. Wir haben also die beiden Gleichungen

$$Bx^2 + C = 2805,646,$$

$$B(x + 15)^2 + C = 2823,114.$$

Daraus läßt sich, wenn man für B den genaueren Mittelwert 0,02193 einsetzt, x berechnen; man findet $x = 34,1$, d. h. die Linie $1/\lambda = 2805,646$ ist die 34^{te} Linie von der Kante aus.

Aus der letzten Gleichung läßt sich nun auch C , die Schwingungszahl der Kante berechnen: man findet $1/\lambda = 2797,763$; während beobachtet ist: $1/\lambda = 2796,147$. Zusammen ergibt sich, daß das erste Gesetz von Deslandres zwar eine Annäherung an den Bau des hier betrachteten Stückes der Serie gibt, aber nicht streng richtig ist — was übrigens Deslandres selbst zugibt.

Das zweite Gesetz von Deslandres läßt sich ebenso leicht als unrichtig erweisen. Nach ihm sollte der Abstand von Linien gleicher Ordnungszahl in jeder Gruppe von drei

Serien derselben Bande konstant bleiben. Die folgende Tabelle gibt in den drei ersten Kolonnen die Schwingungszahlen von drei Serien, in der vierten und fünften die Differenzen zwischen der ersten und zweiten, bez. ersten und dritten Linie. Man sieht, daß diese Differenzen nicht konstant sind, sondern abnehmen, was ja auch durch das Engerwerden jedes Triplets angezeigt wird.

2800,125	2800,667	2801,274	0,542	1,149
0,780	1,274	1,896	0,495	1,116
1,499	1,973	2,550	0,474	1,051
2,257	2,709	3,256	0,452	0,999
3,043	3,500	3,990	0,457	0,947
3,899	4,301	4,783	0,402	0,884
4,783	5,150	5,646	0,367	0,863
5,646	6,057	6,503	0,411	0,857
6,627	6,990	7,396	0,363	0,769
7,622	7,974	8,369	0,352	0,745
8,653	8,991	9,356	0,338	0,703
9,727	2810,054	2810,406	0,327	0,679
2810,846	11,151	11,478	0,305	0,632
11,995	12,299	12,610	0,304	0,615
13,187	13,474	13,771	0,287	0,584
14,415	14,699	14,990	0,284	0,575
15,685	15,957	16,227	0,272	0,542
16,996	17,261	17,527	0,265	0,531
18,349	18,606	18,854	0,257	0,505
19,741	19,994	20,234	0,253	0,493
21,179	21,411	21,643	0,232	0,464
22,646	22,884	23,114	0,238	0,468
24,167	24,374	24,591	0,207	0,424

Von dem dritten Gesetze Deslandres' habe ich nur den Teil geprüft, der aussagt, daß die Kantenserien ebenfalls identisch seien. Deslandres¹⁾ hat sie schon in Serien geordnet, aber meine genaueren Messungen gestatten eine genauere Prüfung. Man kann die von mir gemessenen Kanten

1) Vgl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie 2.

nach Deslandres folgendermaßen ordnen (vgl. die nebenstehende Tabelle).

Hier sollten die Differenzen, die vertikal untereinander stehen, identisch sein. Man sieht, daß das nicht der Fall ist, sondern daß die Zahlen von oben nach unten im allgemeinen abnehmen, wenn auch einige Male Abweichungen davon vorkommen, die wohl auf ungenaue Messungen zurückzuführen sind; die Kanten sind eben schwerer zu messen als isolierte Linien; immerhin nehmen die Differenzen von oben nach unten ab: von 161,779 zu 161,611, von 164,633 zu 164,584, von 167,566 zu 167,547, von 170,442 zu 170,264. Also auch dieses Gesetz erweist sich als nicht streng richtig.

Damit soll natürlich nicht gesagt sein, daß Deslandres' Gesetze ohne

Numer der Serie	52	53	54	55	56	57	58	59
1. Serie						2628.043*	2795.609*	2966.051*
Differenz						167.566	170.442	
2. Serie				2500.957*	2662.736*	2827.399*	2995.061	3165.325*
Differenz			161.779	164.633	167.662	170.264		
3. Serie			2536.050*	2694.934*	2856.728*	3021.330*	3188.877*	
Differenz			158.884	161.794	164.602	167.547		
4. Serie		2567.351*	2723.305		3043.889*	3208.473*		
Differenz		155.954			164.584			
5. Serie	2592.184	2745.359		3059.910*	3221.521*			
Differenz	159.175			161.611				

Wer
daß
z. F
rech
verf
such
pole

Wert seien, sie erweisen sich im Gegenteil so nahezu richtig, daß sie praktisch von großer Bedeutung sind. Man könnte z. B. leicht mit Hülfe des angenäherten Gesetzes die Serien rechnerisch weiter nach der Kante oder nach dem Ende zu verfolgen und die entsprechenden beobachteten Linien heraus-suchen. Für solche praktische Zwecke und kurze Extra-polation sind also die Gesetze durchaus brauchbar.

(Eingegangen 1. Februar 1903.)

9. Eine Theorie der Grundlagen der Thermodynamik; von A. Einstein.

In einer neulich erschienenen Arbeit habe ich gezeigt, daß die Sätze vom Temperaturgleichgewicht und der Entropiebegriff mit Hilfe der kinetischen Theorie der Wärme hergeleitet werden können. Es drängt sich nun naturgemäß die Frage auf, ob die kinetische Theorie auch wirklich notwendig ist, um jene Fundamente der Wärmetheorie herleiten zu können, oder ob vielleicht bereits Voraussetzungen allgemeinerer Art dazu genügen können. Daß dieses letztere der Fall ist, und durch welche Art von Überlegungen man zum Ziele gelangen kann, soll in dieser Abhandlung gezeigt werden.

§ 1. Über eine allgemeine mathematische Darstellung der Vorgänge in isolierten physikalischen Systemen.

Der Zustand irgend eines von uns betrachteten physikalischen Systems sei eindeutig bestimmt durch sehr viele (n) skalare Größen $p_1, p_2 \dots p_n$, welche wir Zustandsvariablen nennen. Die Änderung des Systems in einem Zeitelement dt ist dann durch die Änderungen $dp_1, dp_2 \dots dp_n$ bestimmt, welche die Zustandsvariablen in jenem Zeitelement erleiden.

Das System sei isoliert, d. h. das betrachtete System stehe mit anderen Systemen nicht in Wechselwirkung. Es ist dann klar, daß der Zustand des Systems in einem bestimmten Zeitmoment in eindeutiger Weise die Veränderung des Systems im nächsten Zeitelement dt , d. h. die Größen $dp_1, dp_2 \dots dp_n$ bestimmt. Diese Aussage ist gleichbedeutend mit einem System von Gleichungen von der Form:

$$(1) \quad \frac{dp_i}{dt} = \varphi_i(p_1 \dots p_n) \quad (i = 1 \dots i = n),$$

wobei die φ eindeutige Funktionen ihrer Argumente sind.

Für ein solches System von linearen Differentialgleichungen existiert im allgemeinen keine Integralgleichung von der Form

$$\psi(p_1 \dots p_n) = \text{konst.},$$

welche die Zeit nicht explizite enthält. Für das Gleichungssystem aber, welches die Veränderungen eines nach außen abgeschlossenen, physikalischen Systems darstellt, müssen wir annehmen, daß mindestens eine solche Gleichung besteht, nämlich die Energiegleichung:

$$E(p_1 \dots p_n) = \text{konst.}$$

Wir nehmen zugleich an, daß keine weitere, von dieser unabhängige Integralgleichung solcher Art vorhanden sei.

§ 2. Über die stationäre Zustandsverteilung unendlich vieler isolierter physikalischer Systeme, welche nahezu gleiche Energie besitzen.

Die Erfahrung zeigt, daß ein isoliertes physikalisches System nach einer gewissen Zeit einen Zustand annimmt, in welchem sich keine wahrnehmbare Größe des Systems mehr mit der Zeit ändert; wir nennen diesen Zustand den stationären. Es wird also offenbar nötig sein, daß die Funktionen φ_i eine gewisse Bedingung erfüllen, damit die Gleichungen (1) ein solches physikalisches System darstellen können.

Nehmen wir nun an, daß eine wahrnehmbare Größe stets durch einen zeitlichen Mittelwert einer gewissen Funktion der Zustandsvariablen $p_1 \dots p_n$ bestimmt sei, und daß diese Zustandsvariablen $p_1 \dots p_n$ immer wieder dieselben Wertsysteme mit stets gleichbleibender Häufigkeit annehmen, so folgt aus dieser Bedingung, welche wir zur Voraussetzung erheben wollen, mit Notwendigkeit die Konstanz der Mittelwerte aller Funktionen der Größen $p_1 \dots p_n$; nach dem obigen also auch die Konstanz jeder wahrnehmbaren Größe.

Diese Voraussetzung wollen wir genau präzisieren. Wir betrachten ein physikalisches System, welches durch die Gleichungen (1) dargestellt und dessen Energie E sei, von einem beliebigen Zeitpunkte an die Zeit T hindurch. Denken wir uns ein beliebiges Gebiet Γ der Zustandsvariablen $p_1 \dots p_n$ gewählt, so werden in einem bestimmten Zeitpunkt der Zeit T die Werte der Variablen $p_1 \dots p_n$ in diesem Gebiete Γ gelegen sein, oder sie liegen außerhalb desselben; sie werden also während eines Bruchteiles der Zeit T , welchen wir τ nennen wollen, in dem gewählten Gebiete Γ liegen. Unsere Bedingung lautet dann folgendermaßen: Wenn $p_1 \dots p_n$ Zu-

standsvariable eines physikalischen Systems sind, also eines Systems, welches einen stationären Zustand annimmt, so besitzt die Größe τ/T für $T=\infty$ für jedes Gebiet Γ einen bestimmten Grenzwert. Dieser Grenzwert ist für jedes unendlich kleine Gebiet unendlich klein.

Auf diese Voraussetzung kann man folgende Betrachtung gründen. Seien sehr viele (N) unabhängige physikalische Systeme vorhanden, welche sämtlich durch das nämliche Gleichungssystem (1) dargestellt seien. Wir greifen einen beliebigen Zeitpunkt t heraus und fragen nach der Verteilung der möglichen Zustände unter diesen N Systemen, unter der Voraussetzung, daß die Energie E aller Systeme zwischen E^* und dem unendlich benachbarten Werte $E^* + \delta E^*$ liege. Aus der oben eingeführten Voraussetzung folgt sofort, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Zustandsvariablen eines zufällig herausgegriffenen der N Systeme in der Zeit t innerhalb des Gebietes Γ liegen, den Wert

$$\lim_{T=\infty} \frac{\tau}{T} = \text{konst.}$$

habe. Die Zahl der Systeme, deren Zustandsvariable in der Zeit t innerhalb des Gebietes Γ liegen, ist also:

$$N \cdot \lim_{T=\infty} \frac{\tau}{T},$$

also eine von der Zeit unabhängige Größe. Bezeichnet g ein in allen Variablen unendlich kleines Gebiet der Koordinaten $p_1 \dots p_n$, so ist also die Anzahl der Systeme, deren Zustandsvariable zu einer beliebigen Zeit das beliebig gewählte unendlich kleine Gebiet g erfüllen:

$$(2) \quad dN = \varepsilon(p_1 \dots p_n) \int_g dp_1 \dots dp_n.$$

Die Funktion ε gewinnt man, indem man die Bedingung in Zeichen faßt, daß die durch die Gleichung (2) ausgedrückte Zustandsverteilung eine stationäre ist. Es sei im speziellen das Gebiet g so gewählt, daß p_1 zwischen den bestimmten Werten p_1 und $p_1 + dp_1$, p_2 zwischen p_2 und $p_2 + dp_2 \dots p_n$ zwischen p_n und $p_n + dp_n$ gelegen ist, dann ist für die Zeit t

$$dN_t = \varepsilon(p_1 \dots p_n) \cdot dp_1 \cdot dp_2 \dots dp_n,$$

wobei der Index von dN die Zeit bezeichnet. Mit Berücksichtigung der Gleichung (1) erhält man ferner für die Zeit $t + dt$ und dasselbe Gebiet der Zustandsvariabeln

$$dN_{t+dt} = dN_t - \sum_{v=1}^{v=n} \frac{\partial(\epsilon \varphi_v)}{\partial p_v} \cdot dp_1 \dots dp_n \cdot dt.$$

Da aber $dN_t = dN_{t+dt}$ ist, da die Verteilung eine stationäre ist, so ist

$$\sum \frac{\partial(\epsilon \varphi_v)}{\partial p_v} = 0.$$

Daraus ergibt sich

$$-\sum \frac{\partial \varphi_v}{\partial p_v} = \sum \frac{\partial(\log \epsilon)}{\partial p_v} \cdot \varphi_v = \sum \frac{\partial(\log \epsilon)}{\partial p_v} \cdot \frac{dp_v}{dt} = \frac{d(\log \epsilon)}{dt},$$

wobei $d(\log \epsilon)/dt$ die Veränderung der Funktion $\log \epsilon$ für ein einzelnes System nach der Zeit unter Berücksichtigung der zeitlichen Veränderung der Größen p_v bezeichnet.

Man erhält ferner:

$$\int_{\epsilon = e}^{dt} \sum_{v=1}^{v=n} \frac{\partial \varphi_v}{\partial p_v} + \psi(E) = e^{-n + \psi(E)}.$$

Die unbekannte Funktion ψ ist die von der Zeit unabhängige Integrationskonstante, welche von den Variablen $p_1 \dots p_n$ zwar abhängen, sie jedoch, nach der im § 1 gemachten Voraussetzung, nur in der Kombination, wie sie in der Energie E auftreten, enthalten kann.

Da aber $\psi(E) = \psi(E^*) = \text{konst.}$ für alle N betrachteten Systeme ist, reduziert sich für unseren Fall der Ausdruck für ϵ auf:

$$\epsilon = \text{konst. } e^{-\int dt \sum_{v=1}^{v=n} \frac{\partial \varphi_v}{\partial p_v}} = \text{konst. } e^{-n}.$$

Nach dem obigen ist nun:

$$dN = \text{konst. } e^{-n} \int dp_1 \dots dp_n.$$

Der Einfachheit halber führen wir nun neue Zustandsvariablen für die betrachteten Systeme ein; sie mögen mit π bezeichnet werden. Es ist dann:

$$dN = \frac{e^{-m}}{D(\pi_1 \dots \pi_n)} \int \frac{D(\pi_1 \dots \pi_n)}{D(p_1 \dots p_n)} d\pi_1 \dots d\pi_n,$$

wobei das Symbol D die Funktionaldeterminante bedeutet — Wir wollen nun die neuen Koordinaten so wählen, daß

$$e^{-m} = \frac{D(\pi_1 \dots \pi_n)}{D(p_1 \dots p_n)}$$

werde. Diese Gleichung läßt sich auf unendlich viele Arten befriedigen, z. B. wenn man setzt:

$$\pi_2 = p_2$$

$$\pi_3 = p_3 \quad \pi_1 = \int e^{-m} \cdot dp_1.$$

$$\pi_n = p_n$$

Wir erhalten also unter Benutzung der neuen Variablen

$$dN = \text{konst.} \int d\pi_1 \dots d\pi_n.$$

Im folgenden wollen wir uns stets solche Variablen eingeführt denken.

§ 3. Über die Zustandsverteilung eines Systems, welches ein System von relativ unendlich großer Energie berührt.

Wir nehmen nun an, daß jedes der N isolierten Systeme, aus zwei Teilsystemen Σ und σ , welche in Wechselwirkung stehen, zusammengesetzt sei. Der Zustand des Teilsystems Σ möge durch die Werte der Variablen $\Pi_1 \dots \Pi_n$, der Zustand des Systems σ durch die Werte der Variablen $\pi_1 \dots \pi_i$ bestimmt sein. Ferner setze sich die Energie E , welche für jedes System zwischen den Werten E^* und $E^* + \delta E^*$ liegen mag, also bis auf unendlich kleines gleich E^* sein soll, bis auf unendlich kleines, aus zwei Termen zusammen, von denen der erste H nur durch die Werte der Zustandsvariablen von Σ , der zweite η nur durch die der Zustandsvariablen von σ bestimmt sei, sodaß bis auf relativ unendlich kleines gilt:

$$E = H + \eta.$$

Zwei in Wechselwirkung stehende Systeme, welche diese Bedingung erfüllen, nennen wir zwei sich berührende Systeme. Wir setzen noch voraus, daß η gegen H unendlich klein sei.

Für die Anzahl dN_1 der N -Systeme, deren Zustandsvariablen $\Pi_1 \dots \Pi_i$ und $\pi_1 \dots \pi_i$ in den Grenzen zwischen Π_1 und $\Pi_1 + d\Pi_1$, Π_2 und $\Pi_2 + d\Pi_2 \dots \Pi_i$ und $\Pi_i + d\Pi_i$ und π_1 und $\pi_1 + d\pi_1$, π_2 und $\pi_2 + d\pi_2 \dots \pi_i$ und $\pi_i + d\pi_i$ liegen, ergibt sich der Ausdruck:

$$dN_1 = C \cdot d\Pi_1 \dots d\Pi_i \cdot d\pi_1 \dots d\pi_i,$$

wobei C eine Funktion von $E = H + \eta$ sein kann.

Da aber nach der obigen Annahme die Energie eines jeden betrachteten Systems bis auf unendlich kleines den Wert E^* besitzt, so können wir, ohne an dem Resultat etwas zu ändern, C durch konst. $e^{-2hE^*} = \text{konst. } e^{-2h(H+\eta)}$ ersetzen, wobei h eine noch näher zu definierende Konstante bedeutet. Der Ausdruck für dN_1 geht also über in:

$$dN_1 = \text{konst. } e^{-2h(H+\eta)} \cdot d\Pi_1 \dots d\Pi_i \cdot d\pi_1 \dots d\pi_i.$$

Die Anzahl der Systeme, deren Zustandsvariablen π zwischen den angedeuteten Grenzen liegen, während die Werte der Variablen Π keiner beschränkenden Bedingung unterworfen sind, wird sich also in der Form

$$dN_2 = \text{konst. } e^{-2h\eta} \cdot d\pi_1 \dots d\pi_i \int e^{-2hH} d\Pi_1 \dots d\Pi_i$$

darstellen lassen, wobei das Integral über alle Werte der Π auszudehnen ist, denen Werte der Energie H zukommen, welche zwischen $E^* - \eta$ und $E^* + \delta E^* - \eta$ gelegen sind. Wäre die Integration ausgeführt, so hätten wir die Zustandsverteilung der Systeme σ gefunden. Dies ist nun tatsächlich möglich.

Wir setzen:

$$\int e^{-2hH} \cdot d\Pi_1 \dots d\Pi_i = \chi(E),$$

wobei die Integration auf der linken Seite über alle Werte der Variablen zu erstrecken ist, für welche H zwischen den bestimmten Werten E und $E + \delta E^*$ liegt. Das Integral, welches im Ausdruck dN_2 auftritt, nimmt dann die Form an

$$\chi(E^* - \eta),$$

oder, da η gegen E^* unendlich klein ist:

$$\chi(E^*) - \chi'(E^*) \cdot \eta.$$

Läßt sich also h so wählen, daß $\chi'(E^*) = 0$, so reduziert sich das Integral auf eine vom Zustand von σ unabhängige Größe.

Es läßt sich bis auf unendlich kleines setzen:

$$\chi(E) = e^{-2hE} \int d\Pi_1 \dots d\Pi_\lambda = e^{-2hE} \cdot \omega(E),$$

wo die Grenzen der Integration gleich sind wie oben, und ω eine neue Funktion von E bedeutet.

Die Bedingung für h nimmt nun die Form an:

$$\chi'(E^*) = e^{-2hE^*} \cdot \{\omega'(E^*) - 2h\omega(E^*)\} = 0,$$

folglich:

$$h = \frac{1}{2} \frac{\omega'(E^*)}{\omega(E^*)}.$$

Es sei h in dieser Weise gewählt, dann wird der Ausdruck für dN_2 die Form annehmen:

$$(3) \quad dN_2 = \text{konst.} \cdot e^{-2h\epsilon} d\pi_1 \dots d\pi_\lambda.$$

Bei geeigneter Wahl der Konstanten stellt dieser Ausdruck die Wahrscheinlichkeit dafür dar, daß die Zustandsvariablen eines Systems, welches ein anderes von relativ unendlich großer Energie berührt, innerhalb der angedeuteten Grenzen liegen. Die Größe h hängt dabei lediglich vom Zustande jenes Systems Σ von relativ unendlich großer Energie ab.

§ 4. Über absolute Temperatur und Wärmegleichgewicht.

Der Zustand des Systems σ hängt also lediglich von der Größe h ab, und diese lediglich vom Zustande des Systems Σ . Wir nennen die Größe $1/4h\kappa = T$ die absolute Temperatur des Systems Σ , wobei κ eine universelle Konstante bedeutet.

Nennen wir das System σ „Thermometer“, so können wir sofort die Sätze aussprechen:

1. Der Zustand des Thermometers hängt nur ab von der absoluten Temperatur des Systems Σ , nicht aber von der Art der Berührung der Systeme Σ und σ .

2. Erteilen zwei Systeme Σ_1 und Σ_2 einem Thermometer σ gleichen Zustand im Falle der Berührung, so besitzen sie gleiche absolute Temperatur, und erteilen folglich

einem anderen Thermometer σ' im Falle der Berührung ebenfalls gleichen Zustand.

Seien ferner zwei Systeme Σ_1 und Σ_2 in Berührung miteinander und Σ_1 außerdem in Berührung mit einem Thermometer σ . Es hängt dann die Zustandsverteilung von σ lediglich von der Energie des Systems $(\Sigma_1 + \Sigma_2)$, bez. von der Größe $h_{1,2}$ ab. Denkt man sich die Wechselwirkung von Σ_1 und Σ_2 unendlich langsam abnehmend, so ändert sich dadurch der Ausdruck für die Energie $H_{1,2}$ des Systems $(\Sigma_1 + \Sigma_2)$ nicht, wie leicht aus unserer Definition von der Berührung und dem im letzten Paragraphen aufgestellten Ausdruck für die Größe h zu ersehen ist. Hat endlich die Wechselwirkung ganz aufgehört, so hängt die Zustandsverteilung von σ , welche sich während der Trennung von Σ_1 und Σ_2 nicht ändert, nunmehr von Σ_1 ab, also von der Größe h_1 ; wobei der Index die Zugehörigkeit zum System Σ_1 allein andeuten soll. Es ist also:

$$h_1 = h_{1,2}.$$

Durch eine analoge Schlußweise hätte man erhalten können:

$$h_2 = h_{1,2},$$

also

$$h_1 = h_2,$$

oder in Worten: Trennt man zwei sich berührende Systeme Σ_1 und Σ_2 , welche ein isoliertes System $(\Sigma_1 + \Sigma_2)$ von der absoluten Temperatur T bilden, so besitzen nach der Trennung die nunmehrigen isolierten Systeme Σ_1 und Σ_2 gleiche Temperatur. Wir denken uns ein gegebenes System mit einem idealen Gase in Berührung. Dieses Gas sei unter dem Bilde der kinetischen Gastheorie vollkommen darstellbar. Als System σ betrachten wir ein einziges einatomiges Gasmolekül von der Masse μ , dessen Zustand durch seine rechtwinkligen Koordinaten x, y, z und die Geschwindigkeiten ξ, η, ζ vollkommen bestimmt sei. Wir erhalten dann nach § 3 für die Wahrscheinlichkeit, daß die Zustandsvariablen dieses Moleküles zwischen den Grenzen x und $x+dx \dots \zeta$ und $\zeta+d\zeta$ liegen, den bekannten Maxwell'schen Ausdruck:

$$dW = \text{konst.} \cdot e^{-\frac{1}{2}\mu(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \cdot dx \dots d\zeta.$$

Daraus erhält man durch Integration für den Mittelwert der lebendigen Kraft dieses Moleküles

$$\frac{\mu}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) = \frac{1}{4h}.$$

Die kinetische Gastheorie lehrt aber, daß diese Größe bei konstantem Volumen des Gases proportional dem vom Gase ausgeübten Drucke ist. Dieser ist definitionsgemäß der in der Physik als absolute Temperatur bezeichneten Größe proportional. Die von uns als absolute Temperatur bezeichnete Größe ist also nichts anderes als die mit dem Gasthermometer gemessene Temperatur eines Systems.

§ 5. Über unendlich langsame Prozesse.

Wir haben bisher nur Systeme ins Auge gefaßt, welche sich im stationären Zustande befanden. Wir wollen nun auch Veränderungen von stationären Zuständen untersuchen, jedoch nur solche, welche sich so langsam vollziehen, daß die in einem beliebigen Momente herrschende Zustandsverteilung von der stationären nur unendlich wenig abweicht; oder genauer gesprochen, daß in jedem Momente die Wahrscheinlichkeit, daß die Zustandsvariablen in einem gewissen Gebiete G liegen, bis auf unendlich kleines durch die oben gefundene Formel dargestellt sei. Eine solche Veränderung nennen wir einen unendlich langsamen Prozeß.

Wenn die Funktionen φ , (Gleichung (1)) und die Energie E eines Systems bestimmt sind, so ist nach dem vorigen auch seine stationäre Zustandsverteilung bestimmt. Ein unendlich langsamer Prozeß wird also dadurch bestimmt sein, daß sich entweder E ändert oder die Funktionen φ , die Zeit explizite enthalten, oder beides zugleich, jedoch so, daß die entsprechenden Differentialquotienten nach der Zeit sehr klein sind.

Wir haben angenommen, daß die Zustandsvariablen eines isolierten Systems sich nach Gleichungen (1) verändern. Umgekehrt wird aber nicht stets, wenn ein System von Gleichungen (1) existiert, nach denen sich die Zustandsvariablen eines Systems ändern, dieses System ein isoliertes sein müssen. Es kann nämlich der Fall eintreten, daß ein betrachtetes System derart unter dem Einfluß anderer Systeme sich be-

findet, daß dieser Einfluß lediglich von Funktionen von veränderlichen Koordinaten beeinflussender Systeme abhängt, die sich bei konstanter Zustandsverteilung der beeinflussenden Systeme nicht ändern. In diesem Falle wird die Veränderung der Koordinaten p , des betrachteten Systems auch durch ein System von der Form der Gleichungen (1) darstellbar sein. Die Funktionen φ , werden aber dann nicht nur von der physikalischen Natur des betreffenden Systems, sondern auch von gewissen Konstanten abhängen, welche durch die beeinflussenden Systeme und deren Zustandsverteilungen definiert sind. Wir nennen diese Art von Beeinflussung des betrachteten Systems eine adiabatische. Es ist leicht einzusehen, daß für die Gleichungen (1) auch in diesem Falle eine Energiegleichung existiert, solange die Zustandsverteilungen der adiabatisch beeinflussenden Systeme sich nicht ändern. Ändern sich die Zustände adiabatisch beeinflussender Systeme, so ändern sich die Funktionen φ , des betrachteten Systems explizite mit der Zeit, wobei in jedem Moment die Gleichungen (1) ihre Gültigkeit behalten. Wir nennen eine solche Änderung der Zustandsverteilung des betrachteten Systems eine adiabatische.

Wir betrachten nun eine zweite Art von Zustandsveränderungen eines Systems Σ . Es liege ein System Σ zu Grunde, welches adiabatisch beeinflusst sein kann. Wir nehmen an, daß das System Σ in der Zeit $t=0$ mit einem System P von verschiedener Temperatur in solche Wechselwirkung trete, wie wir sie oben als „Berührung“ bezeichnet haben, und entfernen das System P nach der zum Ausgleich der Temperaturen von Σ und P nötigen Zeit. Es hat sich dann die Energie von Σ geändert. Während des Prozesses sind die Gleichungen (1) von Σ ungültig, vor und nach dem Prozesse aber gültig, wobei die Funktionen φ , vor und nach dem Prozesse dieselben sind. Einen solchen Prozeß nennen wir einen „isopyknischen“ und die Σ zugeführte Energie „zugeführte Wärme“.

Bis auf relativ unendlich kleines läßt sich nun offenbar jeder unendlich langsame Prozeß eines Systems Σ aus einer Aufeinanderfolge von unendlich kleinen adiabatischen und isopyknischen Prozessen konstruieren, sodaß wir, um einen Gesamtüberblick zu erhalten, nur die letzteren zu studieren haben.

§ 6. Über den Entropiebegriff.

Es liege ein physikalisches System vor, dessen momentaner Zustand durch die Werte der Zustandsvariabeln $p_1 \dots p_n$ vollkommen bestimmt sei. Dieses System mache einen kleinen, unendlich langsamen Prozeß durch, indem die das System adiabatisch beeinflussenden Systeme eine unendlich kleine Zustandsveränderung erfahren, und außerdem dem betrachteten System durch berührende Systeme Energie zugeführt wird. Wir tragen den adiabatisch beeinflussenden Systemen dadurch Rechnung, daß wir festsetzen, die Energie E des betrachteten Systems sei außer von $p_1 \dots p_n$ noch von gewissen Parametern $\lambda_1, \lambda_2 \dots$ abhängig, deren Werte durch die Zustandsverteilungen der das System adiabatisch beeinflussenden Systeme bestimmt seien. Bei rein adiabatischen Prozessen gilt in jedem Moment ein Gleichungssystem (1), dessen Funktionen q_r außer von den Koordinaten p_r auch von den langsam veränderlichen Größen λ abhängen; es gilt dann auch bei adiabatischen Prozessen in jedem Moment die Energiegleichung, welche die Form besitzt:

$$\sum \frac{\partial E}{\partial p_r} q_r = 0.$$

Wir untersuchen nun die Energiezunahme des Systems während eines beliebigen unendlich kleinen, unendlich langsamen Prozesses.

Für jedes Zeitelement dt des Prozesses gilt:

$$(4) \quad dE = \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda + \sum \frac{\partial E}{\partial p_r} dp_r.$$

Für einen unendlich kleinen isopyknischen Prozeß verschwinden in jedem Zeitelement sämtliche $d\lambda$, mithin auch das erste Glied der rechten Seite dieser Gleichung. Da aber dE nach dem vorigen Paragraphen für einen isopyknischen Prozeß als zugeführte Wärme zu betrachten ist, so ist für einen solchen Prozeß die zugeführte Wärme dQ durch den Ausdruck:

$$dQ = \sum \frac{\partial E}{\partial p_r} dp_r$$

dargestellt.

Für einen adiabatischen Prozeß aber, während dessen stets die Gleichungen (1) gelten, ist nach der Energiegleichung

$$\sum \frac{\partial E}{\partial p_r} dp_r = \sum \frac{\partial E}{\partial p_r} q_r dt = 0.$$

Andererseits ist nach dem vorigen Paragraphen für einen adiabatischen Prozeß $dQ = 0$, sodaß auch für einen adiabatischen Prozeß

$$dQ = \sum \frac{\partial E}{\partial p_r} dp_r$$

gesetzt werden kann. Diese Gleichung muß also für einen beliebigen Prozeß in jedem Zeitelement als gültig betrachtet werden. Die Gleichung (4) geht also über in

$$(4) \quad dE = \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda + dQ.$$

Dieser Ausdruck stellt auch bei veränderten Werten von $d\lambda$ und von dQ die während des ganzen unendlich kleinen Prozesses stattfindende Veränderung der Energie des Systems dar.

Am Anfang und am Ende des Prozesses ist die Zustandsverteilung des betrachteten Systems eine stationäre und wird, wenn das System vor und nach dem Prozesse mit einem Systeme von relativ unendlich großer Energie in Berührung steht, welche Annahme nur von formaler Bedeutung ist, durch die Gleichung definiert von der Form:

$$dW = \text{konst. } e^{-2hE} \cdot dp_1 \dots dp_n \\ = e^{c-2hE} \cdot dp_1 \dots dp_n,$$

wobei dW die Wahrscheinlichkeit dafür bedeutet, daß die Werte der Zustandsvariablen des Systems in einem beliebig herausgegriffenen Zeitmoment zwischen den angedeuteten Grenzen liegen. Die Konstante c ist durch die Gleichung definiert:

$$(5) \quad \int e^{c-2hE} \cdot dp_1 \dots dp_n = 1,$$

wobei die Integration über alle Werte der Variablen zu erstrecken ist.

Gelte Gleichung (5) speziell vor dem betrachteten Prozesse, so gilt nach demselben:

$$(5') \quad \int e^{(c+dE)-2(h+d\lambda)(E+\sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda)} \cdot dp_1 \dots dp_n = 1$$

und aus den beiden letzten Gleichungen ergibt sich:

$$\int (dc - 2Edh - 2h \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} \cdot d\lambda) \cdot e^{c-2hE} \cdot dp_1 \dots dp_n = 0,$$

oder, da bei der Integration der Klammerausdruck als eine Konstante gelten kann, da die Energie E des Systems vor und nach dem Prozesse sich nie merklich von einem bestimmten Mittelwerte unterscheidet, und unter Berücksichtigung von Gleichung (5):

$$(5'') \quad dc - 2E dh - 2h \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda = 0.$$

Nach Gleichung (4') ist aber:

$$-2h dE + 2h \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda + 2h dQ = 0$$

und durch Addition dieser beiden Gleichungen erhält man:

$$2h \cdot dQ = d(2hE - c)$$

oder, da $1/4h = \pi \cdot T$

$$\frac{dQ}{T} = d\left(\frac{E}{T} - 2\pi c\right) = dS.$$

Diese Gleichung sagt aus, das dQ/T ein vollständiges Differential einer Größe ist, welche wir die Entropie S des Systems nennen wollen. Unter Berücksichtigung von Gleichung (5) erhält man:

$$S = 2\pi(2hE - c) = \frac{E}{T} + 2\pi \log \int e^{-2\pi hE} dp_1 \dots dp_n,$$

wobei die Integration über alle Werte der Variablen zu erstrecken ist.

§ 7. Über die Wahrscheinlichkeit von Zustandsverteilungen.

Um den zweiten Hauptsatz in seiner allgemeinsten Form herzuleiten, müssen wir die Wahrscheinlichkeit von Zustandsverteilungen untersuchen.

Wir betrachten eine sehr große Zahl (N) isolierte Systeme, welche alle durch das nämliche Gleichungssystem (1) darstellbar seien, und deren Energie bis auf unendlich kleines übereinstimme. Die Zustandsverteilung dieser N Systeme läßt sich dann jedenfalls darstellen durch eine Gleichung von der Form:

$$(2') \quad dN = \varepsilon(p_1 \dots p_n, t) dp_1 \dots dp_n,$$

wobei ε im allgemeinen von den Zustandsvariablen $p_1 \dots p_n$ und außerdem von der Zeit explizite abhängt. Die Funktion ε charakterisiert hierbei die Zustandsverteilung vollständig.

Aus § 2 geht hervor, daß, wenn die Zustandsverteilung konstant ist, was bei sehr großen Werten von t nach unseren

Voraussetzungen stets der Fall ist, $\varepsilon = \text{konst.}$ sein muß, sodaß also für eine stationäre Zustandsverteilung

$$dN = \text{konst.} dp_1 \dots dp_n$$

ist.

Daraus folgt sofort, daß die Wahrscheinlichkeit dW dafür, daß die Werte der Zustandsvariablen eines zufällig herausgegriffenen der N Systeme, in dem unendlich kleinen, innerhalb der angenommenen Energiegrenzen gelegenen Gebiete g der Zustandsvariablen gelegen sind, der Ausdruck:

$$dW = \text{konst.} \int_g dp_1 \dots dp_n.$$

Dieser Satz läßt sich auch so aussprechen: Teilt man das ganze in Betracht kommende, durch die angenommenen Energiegrenzen bestimmte Gebiet der Zustandsvariablen in l Teilgebiete $g_1, g_2 \dots g_l$, derart, daß

$$\int_{g_1} = \int_{g_2} = \dots = \int_{g_l},$$

und bezeichnet man mit W_1, W_2 etc. die Wahrscheinlichkeiten dafür, daß die Werte der Zustandsvariablen des beliebig herausgegriffenen Systems in einem gewissen Zeitpunkt innerhalb $g_1, g_2 \dots$ liegen, so ist

$$W_1 = W_2 = \dots = W_l = \frac{1}{l}.$$

Das momentane Zugehören des betrachteten Systems zu einem bestimmten dieser Gebiete $g_1 \dots g_l$ ist also genau ebenso wahrscheinlich, als das Zugehören zu irgend einem anderen dieser Gebiete.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß von N betrachteten Systeme zu einer zufällig herausgegriffenen Zeit ε_1 zum Gebiete g_1 , ε_2 zum Gebiete $g_2 \dots \varepsilon_l$ zum Gebiete g_l gehören, ist also

$$W = \left(\frac{1}{l}\right)^N \frac{N!}{\varepsilon_1! \varepsilon_2! \dots \varepsilon_l!},$$

oder auch, da $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots \varepsilon_n$ als sehr große Zahlen zu denken sind:

$$\log W = \text{konst.} - \sum_{\varepsilon=1}^{\varepsilon=l} \varepsilon \log \varepsilon.$$

Ist l groß genug, so kann man hierfür ohne merklichen Fehler setzen:

$$\log W = \text{konst.} - \int \varepsilon \log \varepsilon \, d p_1 \dots d p_n.$$

In dieser Gleichung bedeutet W die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die bestimmte, durch die Zahlen $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots \varepsilon_i$, bez. durch eine bestimmte Funktion ε von $p_1 \dots p_n$ gemäß Gleichung (2') ausgedrückte Zustandsverteilung zu einer bestimmten Zeit herrscht.

Wäre in dieser Gleichung $\varepsilon = \text{konst.}$, d. h. von den p , unabhängig zwischen den betrachteten Energiegrenzen, so wäre die betrachtete Zustandsverteilung stationär, und, wie leicht zu beweisen, der Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit W der Zustandsverteilung ein Maximum. Ist ε von den Werten der p , abhängig, so läßt sich zeigen, daß der Ausdruck für $\log W$ für die betrachtete Zustandsverteilung kein Extremum besitzt, d. h. es gibt dann von der betrachteten Zustandsverteilung unendlich wenig verschiedene, für welche W größer ist.

Verfolgen wir die betrachteten N Systeme eine beliebige Zeit hindurch, so wird sich die Zustandsverteilung, also auch W beständig mit der Zeit ändern, und wir werden anzunehmen haben, daß immer wahrscheinlichere Zustandsverteilungen auf unwahrscheinliche folgen werden, d. h. daß W stets zunimmt, bis die Zustandsverteilung konstant und W ein Maximum geworden ist.

In den folgenden Paragraphen wird gezeigt, daß aus diesem Satze der zweite Hauptsatz der Thermodynamik gefolgert werden kann.

Zunächst ist:

$$-\int \varepsilon' \log \varepsilon' \, d p_1 \dots d p_n \geq -\int \varepsilon \log \varepsilon \, d p_1 \dots d p_n,$$

wobei durch die Funktion ε die Zustandsverteilung der N Systeme zu einer gewissen Zeit t , durch die Funktion ε' die Zustandsverteilung zu einer gewissen späteren Zeit t' bestimmt, und die Integration beiderseits über alle Werte der Variablen zu erstrecken ist. Wenn ferner die Größen $\log \varepsilon$ und $\log \varepsilon'$ der

einzelnen unter den N Systemen sich nicht merklich von einander unterscheiden, so geht, da

$$\int \epsilon dp_1 \dots dp_n = \int \epsilon' dp_1 \dots dp_n = N,$$

die letzte Gleichung über in:

$$(6) \quad -\log \epsilon' \cong -\log \epsilon.$$

§ 8. Anwendung der gefundenen Resultate auf einen bestimmten Fall.

Wir betrachten eine endliche Zahl von physikalischen Systemen $\sigma_1, \sigma_2, \dots$, welche zusammen ein isoliertes System bilden, welches wir Gesamtsystem nennen wollen. Die Systeme $\sigma_1, \sigma_2, \dots$ sollen thermisch nicht merklich in Wechselwirkung stehen, wohl aber können sie sich adiabatisch beeinflussen. Die Zustandsverteilung eines jeden der Systeme $\sigma_1, \sigma_2, \dots$, die wir Teilsysteme nennen wollen, sei bis auf unendlich kleines eine stationäre. Die absoluten Temperaturen der Teilsysteme können beliebig und voneinander verschieden sein.

Die Zustandsverteilung des Systems σ_1 wird sich nicht merklich von derjenigen Zustandsverteilung unterscheiden, welche gelten würde, wenn σ_1 mit einem physikalischen System von derselben Temperatur in Berührung stände. Wir können daher dessen Zustandsverteilung durch die Gleichung darstellen:

$$dw_1 = e^{c_{(1)} - 2^{h_{(1)}} E_{(1)}} \int_g dp_1^{(1)} \dots dp_{(n)}^{(1)},$$

wobei die Indizes (1) die Zugehörigkeit zum Teilsystem σ_1 andeuten sollen.

Analoge Gleichungen gelten für die übrigen Teilsysteme. Da die augenblicklichen Werte der Zustandsvariablen der einzelnen Teilsysteme von denen der anderen unabhängig sind, so erhalten wir für die Zustandsverteilung des Gesamtsystems eine Gleichung von der Form:

$$(7) \quad dw = dw_1 \cdot dw_2 \dots = e^{\sum c_r - 2^{h_r} E_r} \int_g dp_1 \dots dp_n,$$

wobei die Summation über alle Systeme, die Integration über das beliebige in allen Variablen des Gesamtsystems unendlich kleine Gebiet g zu erstrecken ist.

Wir nehmen nun an, daß die Teilsysteme $\sigma_1, \sigma_2 \dots$ nach einer gewissen Zeit in beliebige Wechselwirkung zueinander treten, bei welchem Prozesse aber das Gesamtsystem stets ein isoliertes bleiben möge. Nach Verlauf einer gewissen Zeit möge ein Zustand des Gesamtsystems eingetreten sein, bei welchem die Teilsysteme $\sigma_1, \sigma_2 \dots$ einander thermisch nicht beeinflussen und bis auf unendlich kleines sich im stationären Zustand befinden.

Es gilt dann für die Zustandsverteilung des Gesamtsystems eine Gleichung, welche der vor dem Prozesse gültigen vollkommen analog ist:

$$(7) \quad dw' = dw'_1 \cdot dw'_2 \dots = e^{\sum (c'_v - 2h'_v E'_v)} \int dp_1 \dots dp_n.$$

Wir betrachten nun N solcher Gesamtsysteme. Für jedes derselben gelte bis auf unendlich kleines zur Zeit t die Gleichung (7), zur Zeit t' die Gleichung (7'). Es wird dann die Zustandsverteilung der betrachteten N Gesamtsysteme zu den Zeiten t und t' gegeben sein durch die Gleichungen:

$$dN_t = N \cdot e^{\sum (c_v - 2h_v E_v)} \cdot dp_1 \dots dp_n.$$

$$dN_{t'} = N \cdot e^{\sum (c'_v - 2h'_v E'_v)} \cdot dp_1 \dots dp_n.$$

Auf diese beiden Zustandsverteilungen wenden wir nun die Resultate des vorigen Paragraphen an. Es sind hier sowohl die

$$\varepsilon = N \cdot e^{\sum (c_v - 2h_v E_v)}$$

als auch die

$$\varepsilon' = N \cdot e^{\sum (c'_v - 2h'_v E'_v)}$$

für die einzelnen der N Systeme nicht merklich verschieden, sodaß wir Gleichung (6) anwenden können, welche liefert

$$\sum (2h' E' - c') \geq \sum (2h E - c),$$

oder indem man beachtet, daß die Größen $2h_1 E_1 - c_1, 2h_2 E_2 - c_2, \dots$ nach § 6 bis auf eine universelle Konstante mit den Entropien $S_1, S_2 \dots$ der Teilsysteme übereinstimmen:

$$(8) \quad S'_1 + S'_2 + \dots \geq S_1 + S_2 + \dots,$$

d. h. die Summe der Entropien der Teilsysteme eines isolierten Systems ist nach einem beliebigen Prozesse gleich oder größer als die Summe der Entropien der Teilsysteme vor dem Prozesse.

§ 9. Herleitung des zweiten Hauptsatzes.

Es liege nun ein isoliertes Gesamtsystem vor, dessen Teilsysteme W , M und $\Sigma_1, \Sigma_2 \dots$ heißen mögen. Das System W , welches wir Wärmereservoir nennen wollen, besitze gegen das System M (Maschine) eine unendlich große Energie. Ebenso sei die Energie der miteinander in adiabatischer Wechselwirkung stehenden Systeme $\Sigma_1, \Sigma_2 \dots$ gegen diejenige der Maschine M unendlich groß. Wir nehmen an, daß die sämtlichen Teilsysteme $M, W, \Sigma_1, \Sigma_2 \dots$ sich im stationären Zustand befinden.

Es durchlaufe nun die Maschine M einen beliebigen Kreisprozeß, wobei sie die Zustandsverteilungen der Systeme $\Sigma_1, \Sigma_2 \dots$ durch adiabatische Beeinflussung unendlich langsam ändere, d. h. Arbeit leiste, und von dem Systeme W die Wärmemenge Q aufnehme. Am Ende des Prozesses wird dann die gegenseitige adiabatische Beeinflussung der Systeme $\Sigma_1, \Sigma_2 \dots$ eine andere sein als vor dem Prozesse. Wir sagen, die Maschine M hat die Wärmemenge Q in Arbeit verwandelt.

Wir berechnen nun die Zunahme der Entropie der einzelnen Teilsysteme, welche bei dem betrachteten Prozeß eintritt. Die Zunahme der Entropie des Wärmereservoirs W beträgt nach den Resultaten des § 6 $-Q/T$, wenn T die absolute Temperatur bedeutet. Die Entropie von M ist vor und nach dem Prozeß dieselbe, da das System M einen Kreisprozeß durchlaufen hat. Die Systeme $\Sigma_1, \Sigma_2 \dots$ ändern ihre Entropie während des Prozesses überhaupt nicht, da diese Systeme nur unendlich langsame adiabatische Beeinflussung erfahren. Die Entropievermehrung $S' - S$ des Gesamtsystems erhält also den Wert

$$S' - S = -\frac{Q}{T}.$$

Da nach dem Resultate des vorigen Paragraphen diese Größe $S' - S$ stets ≥ 0 ist, so folgt

$$Q \leq 0.$$

Diese Gleichung spricht die Unmöglichkeit der Existenz eines Perpetuum mobile zweiter Art aus.

Bern, Januar 1903.

(Eingegangen 26. Januar 1903.)

**10. Beiträge zur Kenntnis von der Elastizität
der Metalle;
von G. Angenheister.**

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation, Berlin 1902.)

In der nachstehenden Untersuchung werden folgende Fragen behandelt:

1. Durch Anwendung verschiedener irreversibler Prozesse gelingt es, die Metalle bei derselben Temperatur in verschiedenen Zuständen der Dichte zu erhalten. Es fragt sich, in welcher Weise die Änderung der Dichte die Elastizität der Metalle beeinflußt.

2. Welchen Gang zeigen die Elastizitätskonstanten und ihre Temperaturkoeffizienten bei Legierungen aus zwei Metallen *A* und *B*, wenn der Gehalt an *B* von 0—100 Proz. gesteigert wird.

3. Cl. Schaefer¹⁾ fand, daß der Elastizitätsmodul und der Torsionsmodul sich zwischen Zimmertemperatur und der Temperatur der flüssigen Luft linear ändern. Unter Voraussetzung, daß dieser lineare Zusammenhang bis zu höheren Temperaturen bestehen bleibt, berechnet er die Temperatur, bei welcher die Elastizitätszahl ($\mu = \frac{\text{Querkontraktion}}{\text{Längsdilatation}}$) gleich $\frac{1}{2}$ wird und fand diese dem Schmelzpunkt nahe liegend. Es soll nun untersucht werden, wie sich in dieser Beziehung Legierungen verhalten.

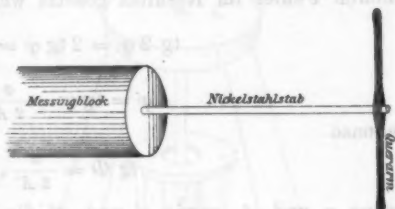
In theoretischer Beziehung wird die Elastizität eines festen Körpers am besten durch den Modul der Starrheit (Torsionsmodul) und durch die Volumenelastizität charakterisiert. Experimentell wurden der Elastizitätsmodul *E* und der Torsionsmodul *F* bestimmt. Daraus wurde die Elastizitätszahl $\mu = \frac{E}{2F} - 1$ und die Volumenelastizität $K = \frac{E}{3(1-2\mu)}$ berechnet.

1) Cl. Schaefer, Inaug.-Diss. Bonn 1900.

Apparat und Methode.

I.

Zur Beantwortung der ersten Frage wurden zylindrische Stäbe, die ungefähr 5 mm dick und 250 mm lang waren, mit Hilfe der statischen Methode untersucht. Sie wurden in einem Messingblock (Fig. 1) festgelötet. Der Messingblock wurde mittels eines eisernen Schraubstocks an einen Eichentisch geklemmt. Das freie Stabende trug einen zur Stabachse senkrechten Querarm aus Messing, der in der Mitte durchbohrt war und mit vier festen spitzen Stahlschrauben an dem Stabende festgeklemmt wurde. Die Stahlschrauben faßten dabei in vier kleine Löcher, die in einem zur Stabachse senkrechten Querschnitt lagen. Auf dem Querarm war in der Mitte ein drehbarer Spiegel angebracht (vgl. Fig. 1). Bei der Messung des Elastizitätsmoduls fiel die Spiegelebene mit der Ebene der vier Löcher zusammen. Die Belastung wirkte senkrecht unter der Angriffsstelle des Querarmes. Bei der Messung des Torsionsmoduls war die Spiegelebene um 90° um ihre Vertikalachse gedreht und lag jetzt mit der Stabachse in derselben Vertikalebene. Die Belastung wirkte jetzt am Ende des Querarmes. Die durch die jedesmalige Belastung bewirkte Drehung der Spiegelebene wurde mit Fernrohr und Skala gemessen. Stab und Querarm wurden vor der Messung horizontal gerichtet.



Apparat von oben gesehen.



Fig. 1.

Bezeichnet P das wirkende Gewicht, R den Radius des Stabes, l die Länge des Stabes, L die Länge des Querarmes, φ den Torsionswinkel, Ψ den Drehungswinkel des Endquer-

schnittes bei der Bestimmung des Elastizitätsmoduls, so ist der Torsionsmodul

$$F = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{1}{\varphi} P \cdot l \cdot \frac{L}{R^4}$$

und der Elastizitätsmodul

$$E = \frac{2 P P}{R^4 \pi \operatorname{tg} \Phi}.$$

Für die in Betracht kommenden Winkel kann ohne merklichen Fehler im Resultat gesetzt werden

$$\operatorname{tg} 2 \varphi = 2 \operatorname{tg} \varphi = \frac{a}{A},$$

$$\varphi = \operatorname{tg} \varphi = \frac{a}{2 A},$$

ebenso

$$\operatorname{tg} \Phi = \frac{a'}{2 A'},$$

wenn a und A , sowie a' und A' die entsprechenden Skalen-ausschläge und Skalenabstände bezeichnen.

Die Dichte der Stäbe wurde mittels eines länglichen Pyknometers bestimmt.

II. und III.

Zur Beantwortung der zweiten Frage wurden Drähte, die ungefähr 150 mm lang und 0,29 mm dick waren, untersucht. Der Elastizitätsmodul wurde durch Dehnung, der Torsionsmodul mittels Schwingungen bestimmt.

Benutzt wurde der Apparat, dessen sich Schaefer¹⁾ bei seinen Messungen bediente.

Bei der Bestimmung des Torsionsmoduls war die Anordnung wie dort. Die Schwingungen wurden merklich isochron befunden. Gegen Störungen durch Luftzug war das schwingende System durch äußere Hüllen geschützt. Es wurde erst die Schwingungsdauer bei ursprünglichem, dann bei vermehrtem Trägheitsmoment gemessen. Bezeichnet T die erste, T' die zweite Schwingungsdauer, K' das hinzugefügte Trägheitsmoment, so ist

$$F = \frac{0,0006405 K' l}{r^4 (T'^2 - T^2)} \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}.$$

1) Cl. Schaefer, l. c.

Bei der Messung des Elastizitätsmoduls durch Dehnung wurde die Versuchsanordnung von Schaefer durch eine der von Katzenelson benutzten ähnliche ersetzt.

In eine Platte *a* (Fig. 2) eines hölzernen Dreifußes von massivem Eichenholz war ein Messingstab *b*, der am Ende eine Klemmvorrichtung trug, angebracht. In dieselbe wurden die zu untersuchenden Drähte mit dem oberen Ende eingeklemmt. Zu dem

Zweck waren die Drähte an beiden Enden in ein Ansatzstück eingelötet, welches letztere in die Klemmvorrichtung geschoben und festgeklemmt werden konnte. Über das Ansatzstück am unteren Ende der Drähte wurde ebenfalls eine Klemmvorrichtung geschoben, die am

anderen Ende mit einer kreisförmigen Platte versehen war. Auf letztere wurde mit Stiften der Aluminiumzylinder *d* befestigt, in dessen

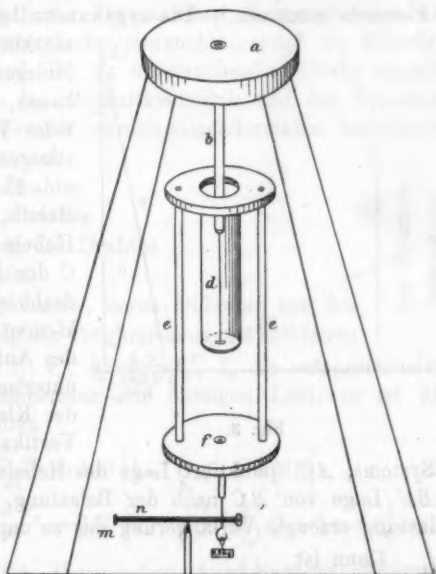


Fig. 2.

Wandungen sich mehrere Löcher befanden. Mit dem Zylinder war durch ein Gestänge *e* die Holzplatte *f* verbunden. Durch die Mitte der Holzplatte ging ein 4 mm starker Messingstift, an dem ein 1 mm starker Stahldraht festgelötet war. Der Stahldraht wurde mittels einer Schraube in dem kürzeren Arm eines Hebels festgeklemmt, der sich um eine horizontale Achse drehen konnte. Der andere Hebelarm *n* trug an seinem Ende einen festen Spiegel *m*. Das nach unten überstehende Ende des im Hebelarm festgeklebten Stahldrahtes trug einen Haken zum Anhängen der Gewichte. Vor dem Ankleben

wurde der Hebelarm mittels Laufgewichte wagerecht gestellt und derartig unter die Holzplatte geschoben, daß die durch den Stahldraht gehende Verlängerung des zu untersuchenden Drahtes die Klemmstelle im Hebelarm traf, sodaß also Draht und Gestänge lotrecht hängen. Durch die Belastung wird der zu untersuchende Draht verlängert, der Hebelarm und die Spiegelebene gedreht. Diese Drehung wurde mit Skala und Fernrohr gemessen.¹⁾ Die angewandte Belastung erzeugte keine

merkliche Durchbiegung des Holzgestelles oder Hebelbaues, ebenso keine merkliche Verlängerung des Gestänges.

Es sei A die Achse des Hebels, AC die Ruhelage des Hebels vor der Belastung, C der Punkt, wo der Stahldraht in den Hebelarm festgeklemmt ist, BC der Abstand des Aufhängepunktes des zu untersuchenden Drahtes von der Klemmstelle C , also die Vertikalachse des beweglichen

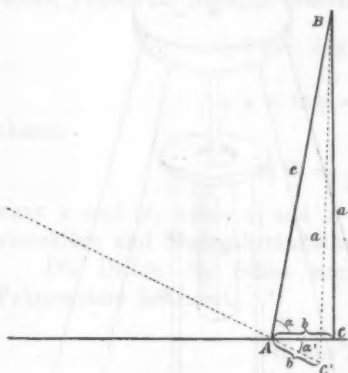


Fig. 3.

Systems, AC' (punktirt) Lage des Hebels nach der Belastung, BC' Lage von BC nach der Belastung, λ die durch die Belastung erzeugte Verlängerung des zu untersuchenden Drahtes.

Dann ist

$$\lambda = \sqrt{a^2 + 2b^2 - 2b^2 \cos \alpha' + 2ab \sin \alpha'} - a.$$

Wenn man von der Drehung der vertikalen Achse des beweglichen Systems absieht, so ist

$$\lambda = b \operatorname{tg} \alpha'.$$

Für den Bereich unserer Drehungswinkel konnte λ ohne merklichen Fehler im Resultat nach der letzten Formel berechnet werden.

¹⁾ Vgl. N. Katzenelson, Inaug.-Diss. Berlin 1887.

Zur Berechnung des Elastizitätsmoduls wurde benutzt

$$E = \frac{P}{r^3 \pi} \frac{l}{\lambda},$$

wo P das wirkende Gewicht, l die Länge und r der Radius des Drahtes ist.

Die Beobachtungen wurden angestellt bei der Temperatur der flüssigen Luft und bei Zimmertemperatur. Die flüssige Luft befand sich in einer Dewarschen Vakuumflasche, in welche der Aluminiumzylinder eintauchte, sodaß die Flüssigkeit ihn ausfüllte und den zu untersuchenden Draht umgab.

Die Änderungen des Elastizitätsmoduls und des Torsionsmoduls mit der Temperatur wurden folgendermaßen berechnet:

E_t = Elastizitätsmodul	} bei Zimmer- temperatur
l_t = Länge des Drahtes	
r_t = Radius des Drahtes	
λ_t = Verlängerung des Drahtes	
F_t = Torsionsmodul	
T'_t, T_t = Schwingungsdauern, deren Differenz von der Vergrößerung des Trägheitsmoments herrühren	

Bezeichnen $E_0, l_0, r_0, \lambda_0, F_0, T'_0, T_0$ die entsprechenden Größen bei der Temperatur der flüssigen Luft, so ist die Änderung in Prozenten

$$\Delta E = 100 \cdot \frac{E_t - E_0}{E_0} = 100 \left[1 - \frac{\lambda_t}{\lambda_0} (1 + \alpha \Delta t) \right],$$

$$\Delta F = 100 \cdot \frac{F_t - F_0}{F_0} = 100 \left[1 - \frac{T'^2_t - T'^2_0}{T'^2_0 - T^2_0} (1 + 3 \alpha \Delta t) \right],$$

wenn α den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und Δt das Temperaturintervall bedeutet. Wird ΔE und ΔF negativ, so wird E und F mit abnehmender Temperatur größer. Bezeichnen a und b die Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls und des Torsionsmoduls, dann ist

$$\mu_0 = (1 + \mu) \frac{1 - \alpha \Delta t}{1 - b \Delta t} - 1,$$

$$h_0 = \frac{E_0}{3(1 - 2\mu_0)}.$$

Da h_t bekannt ist, läßt sich Δk berechnen.

Bezeichnet x die Differenz zwischen der Zimmertemperatur und der Temperatur, bei der $\mu = \frac{1}{2}$, so berechnet sich x unter

der Annahme, daß E und F sich linear mit der Temperatur ändern folgendermaßen:

$$\frac{1}{2} = (1 + \mu) \frac{1 - ax}{1 - bx} - 1,$$

$$x = \frac{1 - 2\mu}{3b - 2a(1 + \mu)}.$$

Beobachtungen.

I.

Irreversible Prozesse, durch welche die Molekularstruktur und Dichte der Metalle geändert wird, sind das Abkühlen von Nickelstahl (25 Proz. Ni) bis zur Temperatur der flüssigen Luft, das Härten von Stahl, das Ziehen von Metalldrähten. Jeder dieser drei Prozesse wurde an entsprechendem Material vorgenommen und dieses vor und nach seiner Änderung auf seine Elastizitätskonstanten und Dichte untersucht.

Die Werte der Module sind in Kilogramm aufs Quadratmillimeter angegeben. s ist das spezifische Gewicht.

Nickelstahl I. (24,1 Proz. Ni, 0,359 Proz. C, 0,41 Proz. Mn.)

Zustand	E	F	μ	k	s
Ausgeglüht, unmagnetisierbar	17762	6840	0,298	14660	8,0012
In flüssiger Luft gekühlt, magnetisierbar	15550	5723	0,3585	18880	7,8567
Differenzen in Proz.	-12	-16	+20	+25	-2,6

Nickelstahl II. (24,04 Proz. Ni, 0,343 Proz. C, 0,506 Proz. Mn.)

Differenzen in Proz.	-9	-14	+29	+22	-2,1
----------------------	----	-----	-----	-----	------

Stahl I.

Zustand	E	F	μ	k	s
Weich, ausgeglüht	18875	7550	0,250	12580	7,6225
Gehärtet	18206	7175	0,268	13080	7,4621
Differenzen in Proz.	-3,5	-5	+7,2	+3,9	-2,1

Stahl II.

Differenzen in Proz.	-3,4	-4,6	+6,0	+3,8	-2,1
----------------------	------	------	------	------	------

Aluminium.

Zustand	E	F	μ	k	s
Weich, ausgeglüht	6716	2420	0,3876	9960	2,6974
Hart, gezogen	7074	2600	0,3604	8450	2,7241
Differenzen in Proz.	+ 5,3	+ 7,4	- 7,0	- 15,2	+ 1

Außerdem wurden noch mehrere Kupferstäbe untersucht, jedoch konnte weder durch Ziehen noch durch direkte Pressung eine genügende Änderung der Dichte erzielt werden.¹⁾ Die in einem mit Glyzerin gefüllten Stahlzylinder unter einem Druck von 2800 Atm. 20 Minuten lang gepreßten Kupferstäbe zeigten eine Zunahme der Dichte von nur 0,06 Proz.; E war durch die Pressung von 11810 auf 12370 gesteigen.

Resultat.

I.

Aus den Tabellen ergibt sich, daß mit zunehmender Dichte der Elastizitätsmodul E und der Torsionsmodul F wachsen und zwar ist $\Delta F > \Delta E$, sodaß mit zunehmender Dichte die Elastizitätszahl μ und die Volumenelastizität K abnimmt. Mit wachsender Dichte nimmt also der Widerstand gegen Formänderung F zu, der Widerstand gegen Volumenänderung k ab; doch muß, da k nicht unbegrenzt abnehmen kann, bei einer bestimmten Dichte, die größer ist, als die bisher erreichte, ein Minimum der Volumenelastizität der Metalle vorhanden sein. Da bei wachsender Dichte die die Zusammendrückung unterstützenden Molekularkräfte stärker werden, so liegt möglicherweise hierin der Grund für die oben beschriebene Abnahme der Volumenelastizität. Jedoch muß außerdem berücksichtigt werden, daß bei Stahl und Nickelstahl das Material in eine andere Modifikation übergeführt worden ist. In Bezug auf die Vorgänge beim Ziehen von Metalldrähten ist man neuerdings der Ansicht, daß an der Oberfläche Kristallisationsprozesse vor sich gehen.

1) Hr. Prof. Wolff war so freundlich, die Pressung im Physikalischen Laboratorium des Militärversuchsamtes vornehmen zu lassen.

Beobachtungen.

II.

Untersucht wurden Drähte (Länge gleich 150 mm, Dicke 0,29 mm) von Kupfer, Silber und vier Kupfer-Silberlegierungen von folgender Zusammensetzung.

		Äquivalentgewicht	
		Ag	Cu
Legierung	I	1	0,01
"	II	1	0,1
"	III	1	1
"	IV	1	10

Zum Vergleich sind für die vier Legierungen die Werte von E und F nach der Volumenmischungsregel berechnet. Vor der Messung wurden die Drähte sorgfältig ausgeglüht.

	E beob.	E ber.	F beob.	F ber.	μ	δ
Ag	7597	—	2721	—	0,3962	12490
Leg. I	7292	7690	2586	2730	0,4099	13490
" II	8190	7760	2896	2730	0,414	15870
" III	8563	8820	2975	3170	0,4394	23400
" IV	11448	11220	4115	4050	0,391	17500
Cu	12240	—	4430	—	0,3815	17220

Zur Bestimmung der Änderungen von E und F mit der Temperatur wurde der lineare Ausdehnungskoeffizient α_x der Legierung x nach der Volumenmischungsregel berechnet.

Als ausführliches Beispiel für die Bestimmung ΔE und ΔF diene Legierung IV.

d_0 und d_t sei der Skalenausschlag bei -186° (Temperatur der flüssigen Luft, als konstant angenommen) und bei Zimmertemperatur

$$\left. \begin{aligned} d_0 &= 49,25 \\ d_t &= 52,9 \\ \Delta t &= 204^\circ \\ \alpha_{IV} &= 0,00001742 \end{aligned} \right\} \text{ erster Draht.}$$

$$\left. \begin{aligned} d_0 &= 48,3 \\ d_t &= 52,1 \\ d_t &= 203^\circ \end{aligned} \right\} \text{ zweiter Draht.}$$

Daraus ergibt sich für den

ersten Draht $\Delta E = -3,8186$ Proz. } für 100°
 zweiten Draht $\Delta E = -4,0630$ „ }

Im Mittel $\Delta E = -3,9408$ Proz. für 100°.

$T_0' = 6,005$
 $T_0 = 4,2173$
 $T_1' = 6,2348$
 $T_1 = 4,876$ } erster Draht
 $\Delta t = 206^\circ$

$T_0' = 5,990$
 $T_0 = 4,214$
 $T_1' = 6,211$
 $T_1 = 4,852$ } zweiter Draht
 $\Delta t = 206^\circ$

Daraus ergibt sich für den

ersten Draht $\Delta F = -4,4175$ Proz. } für 100°
 zweiten Draht $\Delta F = -4,6214$ „ }

Im Mittel $\Delta F = -4,5195$ Proz. für 100°.

Tabelle für ΔE und ΔF in Proz. für 100°.

	Ag	Leg. I	Leg. II	Leg. III	Leg. IV	Cu
ΔE	-6,80	-6,71	-5,51	-4,84	-3,94	-3,02
ΔF	-7,60	-7,44	-6,35	-5,62	-4,52	-3,45

Tabelle für k_{-186} und k bei Zimmertemperatur, und Δk in Proz. für 100°.

	Ag	Leg. I	Leg. II	Leg. III	Leg. IV	Cu
k bei Zimmer- temperatur }	12480	13490	15870	23400	17500	17220
k bei -186° }	11680	12760	14140	19350	16870	16690
Δk in Proz. für 100° }	+3,20	+2,69	+5,47	+8,65	+1,82	+1,52

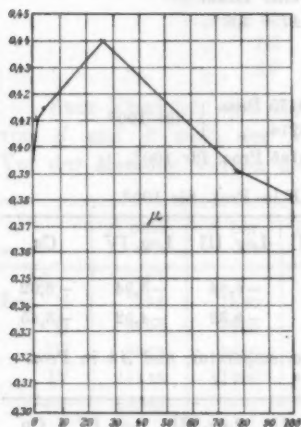
Tabelle für die Temperatur, bei der $\mu = 1/2$, und für die Schmelztemperatur.

	Ag	Leg. I	Leg. II	Leg. III	Leg. IV	Cu
Temperatur, bei der $\mu = 1/2$ }	565°	551°	558°	484°	860°	1190°
Schmelztemperatur nach Landolt u. Börnstein }	970°	—	981°	850°	—	1100°

Resultat.

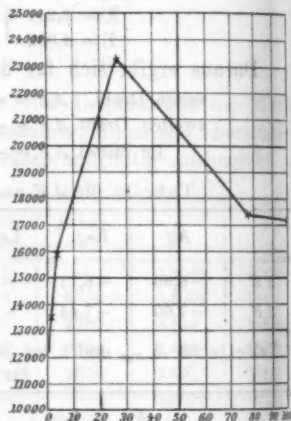
II und III.

Die Tabellen zeigen folgendes: Von der Mischungsregel zeigen sich Abweichungen. Nach ihr müßten bei den Legierungen die Werte für μ und k zwischen den Werten der Komponenten Ag und Cu liegen. Trägt man den Kupfergehalt in Volumenprozenten als Abszissen und die entsprechenden Werte von μ



Kurve für den Gang von μ bei Ag-Cu-Legierungen.
Abszissen: Cu-Gehalt in Volumenprozenten.

Ordinaten: Werte von μ .



Kurve für den Gang der Volumenelastizität k bei Ag-Cu-Legierungen.

Abszissen: Cu-Gehalt in Volumenprozenten.

Ordinaten: Werte von k .

Fig. 4.

und k als Ordinaten auf, so erhält man zwei Kurven, die bei Legierung III ein Maximum zeigen. Diesem Maximum entspricht der niedrigste Schmelzpunkt.

ΔE und ΔF sind sämtlich negativ, d. h. E und F nehmen mit wachsender Temperatur ab. ΔE und ΔF sind um so größer, je größer die entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind. ΔE stets $< \Delta F$.

Δk ist stets positiv, d. h. k wächst mit der Temperatur. Hier wurde noch zum Vergleich aus den Beobachtungen von Katzenelson, Schaefer und Lessing Δk für einige Metalle und Legierungen berechnet und k mit steigender Temperatur wachsend gefunden. Als Beispiel diene die von Katzenelson¹⁾ untersuchte Silber-Kupferlegierung

$$k \text{ bei } 20^\circ = 11022,$$

$$k \text{ bei } 120^\circ = 19016.$$

Daß mit steigender Temperatur E und F kleiner, dagegen k größer wird, mag seinen Grund darin haben, daß beim Erwärmen von Metall Kräfte wirken, die den Molekularabstand zu vergrößern streben, einer Kompression also entgegen wirken; während bei Zug und Drillung die ausdehnende Kraft der Wärme den von außen wirkenden Kräften nicht entgegen wirkt. Bei Gasen ist die Volumenelastizität der absoluten Temperatur proportional.

Ein Teil der Zunahme der Volumenelastizität mit steigender Temperatur ist auf die Wärmeausdehnung (abnehmende Dichte) zurückzuführen. Hiernach müßte k für ein und denselben Körper um so größer sein, je näher er sich dem Schmelzpunkt befindet. Für dieselbe Temperatur haben nun die Legierungen, deren Schmelzpunkt niedriger liegt als der ihrer Komponenten, ein größeres k als ihre Komponenten.

Die Temperatur, für welche mittels linearer Extrapolation von E und F $\mu = 1/2$ wird, liegt nur bei Kupfer dem Schmelzpunkt nahe.

Roses Metall und Woodsche Legierung.

Es wurden noch Stäbe aus Roses Metall und Woodscher Legierung mittels der statischen Methode bei Zimmertemperatur, und Drähte von Roses Metall mittels des unter II. beschriebenen Apparates bei der Temperatur der flüssigen Luft, eines Kohlensäureschnee-Äthergemisches von -36° , sowie bei Zimmertemperatur untersucht.

1) N. Katzenelson, Inaug.-Diss. Berlin 1887.

Stäbe bei Zimmertemperatur.

	E	F	μ	k
Roses Metall . . .	2510	853	0,4713	14576
Woodsche Legierung	2486	839	0,4815	22400

Roses Metall.

	E	F	ΔE in Proz. für 100°	ΔF in Proz. für 100°	μ	k	Δk in Proz. für 100°
+ 20°	2310	—	17	—	—	—	—
— 36°	2533	905	22	31	0,3994	4196	27
— 186°	3369	1319			0,2771	2519	

Die Berechnung der Temperatur, bei der $\mu = \frac{1}{2}$, ergab + 31°. Die beobachtete Schmelztemperatur liegt bei 90° für Roses Metall. E ist keine lineare Funktion der Temperatur, da ΔE zwischen + 20° und — 36° gleich 17 und zwischen — 36° und — 186° gleich 22 ist. Allerdings kann diese Differenz wegen der Unsicherheit der Untersuchung dieses weichen Materials bei Zimmertemperatur keine große Sicherheit in Anspruch nehmen.

Zwischen + 44° und + 70° ist der thermische Ausdehnungskoeffizient des Roseschen Metalles negativ und deshalb eine lineare Abnahme von E und F nicht zu erwarten, denn jede Zunahme der Dichte bedingt eine Zunahme von E und F .

Die Werte von μ , die bei Zimmertemperatur gefunden wurden, liegen dem oberen Grenzwert für μ , nämlich $\frac{1}{2}$, sehr nahe. μ steigt von — 35° bis zur Zimmertemperatur sehr schnell an, dementsprechend schnell wächst k .

Zusammenfassung der Resultate.

I. Permanente Dichtigkeitsvermehrung durch irreversible Prozesse erhöht die Starrheit, vermindert die Volumenelastizität.

In demselben Sinne wirkt Abkühlung, was zum Teil auf die damit verbundene Dichtigkeitsvermehrung zurückzuführen ist.

Die Volumenelastizität wächst also mit steigender Temperatur und zwar nach Versuchen mit leicht schmelzbaren Legierungen bis zu ihren Schmelzpunkten.

II. Bei Legierungen von Silber und Kupfer wächst mit zunehmendem Kupfergehalt die Starrheit der Legierungen — von dem ersten kleinen Kupferzusatz abgesehen —, während die Volumenelastizität bis zu der Legierung mit dem niedrigsten Schmelzpunkt steigt, welche auf 1 Äquivalentgewicht Silber 1 Äquivalentgewicht Kupfer enthält, dort einen Maximalwert zeigt und alsdann bis zur Volumenelastizität des reinen Kupfers abfällt. Wenn sich solche Ergebnisse bei anderen Legierungen wiederfinden sollten, dann würde die Volumenelastizität bez. ihr Umgekehrtes die Kompressibilität diejenige Elastizitätskonstante sein, welche die nächste Beziehung zur chemischen Konstitution zeigt.

III. Das Ergebnis von Schaefer, nach welchem μ als gebrochene lineare Funktion der Temperatur extrapoliert, seinen oberen Grenzwert $\frac{1}{2}$ für Silber und Kupfer ungefähr beim Schmelzpunkt erreicht, wurde nur bei Kupfer bestätigt gefunden. Beim Silber und Ag-Cu-Legierungen liegt die Temperatur viel tiefer als der Schmelzpunkt. Nach Wood und Roses leichtschmelzbaren Legierungen scheint gleichwohl μ sich gegen den Schmelzpunkt hin dem Werte $\frac{1}{2}$ zu nähern. Daher wird im allgemeinen μ nicht bis zum Schmelzpunkt als gebrochene lineare Funktion der Temperatur darstellbar sein.

Vorstehende Untersuchungen wurden im physikalischen Institut der Universität in Berlin ausgeführt.

Zum Schlusse sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. E. Warburg, für seine Anregung und vielseitige Unterstützung während dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Heidelberg, Februar 1903.

(Eingegangen 3. Februar 1903.)

11. Gasentladungen an elektrolytischen Glühkörpern; von Ewald Rasch.

In seinen, den gleichen Gegenstand behandelnden Bemerkungen bespricht E. Bose¹⁾ die Tatsache, daß durch elektrolytische Glühkörper elektrische Gasentladungen in einem Vakuum unterhalten werden können und ersetzt bei dieser Gelegenheit seine frühere Auffassung von einer hierbei durch ihn beobachteten sekundären Erscheinung — die er als „*künstliches Himmelsblau*“ angesprochen hatte²⁾ — durch eine von Hrn. Privatdozent Dr. Stark herrührende Theorie.

Meines Erachtens ist die Frage in dem allgemeinen Problem auch jetzt noch zu eng gefaßt: Elektrische Gasentladungen an Leitern zweiter Klasse sind nämlich weder an die Bedingung des Vakuums noch auch an die des Gleichstromes irgendwie prinzipiell gebunden, wie ich bereits vor mehreren Jahren nachgewiesen habe.

Bezüglich der letzteren Bedingung gibt Bose gegenüber den Starkschen Argumenten nunmehr auch selbst zu, daß der scheinbar prinzipielle Unterschied, welchen er hinsichtlich der Gasströme zwischen Kohlefäden und elektrolytischen Glühkörpern im Vakuum beobachtet hatte, „lediglich sekundär durch das eigenartige Verhalten der Elektrolytglühkörper gegen Gleichstrom bedingt zu sein“ scheint.

Das Problem an sich ist jedoch durch mich bereits im Jahre 1899 in seiner *allgemeinsten Fragestellung* gelöst worden: und zwar habe ich damals nachgewiesen, daß Leiter zweiter Klasse in weit höherem Maße als Leiter erster Klasse geeignet sind, elektrische Gasentladungen, lichtbogenartige Entladungen etc. zu unterhalten und daß diese Erscheinungen weder an ein Vakuum noch auch an Gleichstrom oder Ströme hoher Spannung und Frequenz gebunden sind; ja daß derartige elektrische Entladungen selbst bei niedrigen Stromspannungen

1) E. Bose, Ann. d. Phys. 9. p. 1061. 1902.

2) E. Bose, Ann. d. Phys. 9. p. 164. 1902.

(rd. 40 Volt) und bei gewöhnlichem Gasdruck eine stabile Form besitzen.

Hierauf gestützt, habe ich unter anderem ein Verfahren zur Erzeugung von elektrischem Licht experimentell ausgearbeitet¹⁾, bei dem für Gasentladungen, Lichtbögen etc. an Stelle der bisher benutzten Substanzen (Kohle, Metalle) Elektroden aus Leitern zweiter Klasse (fest oder flüssig) in Anwendung gebracht werden.

Die einzige Bedingung für Gasentladungen dieser Art ist nur die, daß die stromführenden Elektroden oder Leiterelemente aus Leitern zweiter Klasse während der Dauer der Gasentladungen eine dem hiermit verbundenen Stromverbrauch entsprechende Leitfähigkeit besitzen, die man durch Erwärmung der Elektroden, sei es lediglich initialiter, sei es während der ganzen Dauer des Betriebes, stets in einfacher Weise erzwingen kann.

So unterhalten beispielsweise mit zweckentsprechenden Stromzuführungen²⁾ versehene und glühend gemachte Elektroden aus den schwerst verdampfenden Metalloxyden, wie Thoroxyd, Magnesia, Zirkonoxyd, Yttria oder dergleichen selbst bei gewöhnlichem Gasdruck elektrische Entladungen, die je nach der Größe der Stromspannung und der zugelassenen Stromstärke den Charakter von lichtbogenartigen Flammen oder den von elektrischen Entladungen zeigen, wie man sie an metallischen Elektroden bei entsprechender Spannung und Gasdruck zu beobachten gewohnt ist. Die hohe photometrische Lichtausbeute derartiger Lichtquellen, die ich ihrer spektralen Zusammensetzung gemäß als elektrochromatische bezeichnet habe, läßt es als wahrscheinlich erscheinen, daß diese als Beleuchtungsmittel auch wirtschaftlich nicht ohne Bedeutung bleiben werden.

Ebenso bilden flüssige Leiter zweiter Klasse als Elektroden (Metallsalze etc.) — wenn bis zu hinreichender Stromleitungsfähigkeit erhitzt — elektrische Entladungen von über-

1) E. Rasch, D.R.P. 117214, „Verfahren zur Erzeugung von elektrischem Bogenlicht“, 19. März 1899.

2) E. Rasch, D.R.P. 137788, „Verfahren zum Anlassen von Elektrolyt-Bogenlampen“, 28. März 1899; Elektrotechn. Zeitschr. 7. p. 155 ff. 1901; 17. p. 373. 1901.

raschender Schönheit, die je nach Stromspannung, Stromstärke und Gasdruck den Charakter mächtiger Flammen oder den von Gasentladungen in Vakuumröhren zeigen.¹⁾

Theoretisch dürfte es nicht ohne Interesse sein, daß elektrische Entladungen dieser Art mit geringfügigen Änderungen der Konstanten genau denselben Gesetzen gehorchen, die für lichtbogenartige elektrische Entladungen zwischen Kohleelektroden nach Edlund²⁾, Ayrton und Perry³⁾ u. a. bestimmend sind.

Es ist nämlich die Entladungsspannung (E) (Lichtbogen-spannung) stabiler Entladungsformen eine hyperbolische Funktion der Stromstärke (J)⁴⁾ derart, daß

$$E = k + \frac{b}{J}$$

(für die Elektrodenentfernung $e = \text{konst.} = 1 \text{ mm}$) ist, wobei k und b Materialkonstanten bedeuten, die bei hochbeständigen Metalloxyden nicht wesentlich von den an Kohleelektroden gefundenen Werten abweichen ($k = 31,35$, $b = 30$).

Meine Anschauung geht dahin, daß Leiter zweiter Klasse — und nicht nur infolge ihrer höheren Feuerbeständigkeit — unvergleichlich besser geeignet sind, Gasentladungen irgend welcher Art, insbesondere auch Starkstromentladungen (Lichtbögen), als metallische Elektroden zu unterhalten, welch letztere, wie durch die Arbeiten von Arons⁵⁾ nachgewiesen ist, überaus schlechte und labile Lichtbogenbildner sind.

Daß Leiter zweiter Klasse auch bei Anwendung von Hochspannungsströmen bez. Teslaströmen — wie Bose nachgewiesen hat — elektrische Entladungen (E groß, J klein) zu

1) Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß die Entladungserscheinung, die E. Bose als „künstliches Himmelsblau“ anspricht, auf Verunreinigungen des Glühkörpers durch leicht verdampfbare und gut leitende Metallsalze (Kalisalze oder dergleichen) zurückzuführen ist, die auch selbst in minimen Mengen in hohem Grade befähigt sind, die umgebenden Gasschichten zu ionisieren.

2) Edlund, Pogg. Ann. 131. p. 586. 1867; 133. p. 353. 1868; 134. p. 250 u. 337. 1868; 139. p. 354. 1870.

3) H. Ayrton u. J. Perry, Proc. Phys. Soc. 4. p. 197. 1882.

4) E. Rasch, Elektrotechn. Zeitschr. 7. p. 155. 1901.

5) L. Arons, Ann. d. Phys. 1. p. 700ff. 1900.

unterhalten und beispielsweise Kathodenstrahlen zu emittieren vermögen, darf nach obigen Vorgängen nicht verwundern.

Übrigens hätten die Boseschen Versuche mit Mangan-superoxyd, „da es trotz festen Zusammenstämpfens so schlecht leitet, daß die Entladung entweder gar nicht zu stande kommt, oder aber als Funke die feinen Lufträume des zusammengepreßten Pulvers durchschlägt,“ sofort ein reines Resultat ergeben, sobald Bose durch Erhitzung der Oxydelektroden für eine hinreichende Leitfähigkeit derselben Sorge getragen hätte.

Auch die Leitfähigkeit der einen Elektrolytglühkörper umgebenden Gase erreicht nicht nur im Vakuum, sondern auch bei gewöhnlichem Gasdruck „einen überraschend hohen Wert“, wie folgendes Vorlesungsexperiment erweist, das ich gelegentlich eines Vortrages im Jahre 1899¹⁾ ausführte.

Ein Transformator mit dem Übersetzungsverhältnis 1:2 liegt mit einem Wehneltunterbrecher und einem Regulierwiderstand im Primärstromkreis an einer Spannung von etwa 80 Volt. Im Sekundärstromkreis ist zwischen metallischen Klemmen ein starker Elektrolytglühkörper eingespannt. Wird der letztere durch eine Flamme angewärmt, so treten überaus heftige Funkenentladungen zwischen den metallischen Anschlußelektroden auf, die den Glühkörper bis zu voller Stromleitungsfähigkeit erhitzen. Nun zeigt sich bei einer bestimmten Größe des primären Vorschaltwiderstandes eine überaus auffällige Erscheinung, die inzwischen durch W. Kaufmann²⁾ — unabhängig hiervon — eingehender studiert worden ist: Der Glühkörper scheint zu erlöschen, plötzlich setzen heftige, charakteristisch scharfe an dem Glühkörper entlang gleitende *Funkenentladungen* ein, der Glühkörper leuchtet hell auf, während die Funkenentladungen verschwinden, erlischt dann wieder, und dieses intermittierende Spiel setzt sich dann in regelmäßiger Weise fort.

Die hierbei auftretenden Funkenentladungen bei relativ hohem Gasdruck und bei relativ *niedrigen Stromspannungen*

1) E. Rasch, Vortrag im Polytechnischen Verein zu München, 17. November 1899.

2) W. Kaufmann, Ann. d. Phys. 5. p. 757—771. 1901.

deuten auf eine enorm große ionisierende Kraft glühender Leiter zweiter Klasse hin, welche letztere in dem angeführten Fall aus 90 Proz. Zirkonoxyd und 10 Proz. Yttria bestanden. Beobachtungen dieser Art führten den Privatdozenten Hrn. Dr. Blau und den Verfasser zu dem gemeinsamen Vorschlage (1899), Heizquellen dieser Art in elektrischen Öfen und Apparaten u. a. zur *Ausführung pyrochemischer Gasreaktionen*¹⁾ auszuwerten, ein Anwendungsgebiet, das nicht ohne Aussicht auf Erfolg erscheint, schon mit Rücksicht darauf, daß derartigen hochfeuerbeständigen Wärmegeneratoren die reduzierenden Eigenwirkungen der Kohle — auf die man bis zur Zeit für pyrochemische Prozesse bei hohen Temperaturen allein angewiesen war — fehlen.²⁾

Es erscheint mir ferner wahrscheinlich, daß diese Beobachtungen ein neues Hilfsmittel bieten können, um gewisse Probleme der Elektronentheorie experimentell zu verfolgen, die zur Zeit, aus rein äußerlichen Ursachen, lediglich auf das Versuchsmaterial an Leitern erster Klasse (Metallen etc.) beschränkt zu sein schienen. —

Potsdam, Februar 1903.

1) F. Blau u. E. Rasch, „Elektrischer Ofen“. Patentanmeldung B. 24608 IV/21h. 19. April 1899.

2) E. Rasch, Zeitschr. f. Elektrochem. 8. p. 162 ff. 1903.

(Eingegangen 18. Februar 1903.)

12. Gravitation und Kapillarität; von G. Bakker.

Wenn Laplace, Poisson und Gauss die Kräfte berechnen, welche die Teile einer Flüssigkeit aufeinander ausüben, so zerlegen sie die Flüssigkeit in Volumenelemente. Die Attraktionskräfte, welche sie betrachten, sind daher Kräfte zwischen Flüssigkeitselementen und nicht zwischen Molekülen, oder, wie man es auch auffassen kann: Laplace, Poisson und Gauss konstruieren ein homogenes Agens, welches in seinen totalen Wirkungen dieselben Kräfteverhältnisse zeigt, wie die Flüssigkeit. Allein wir müssen uns klar machen, daß z. B. eine Potentialfunktion, die in eine solche Theorie eingeführt wird, nichts zu schaffen hat mit der Potentialfunktion zweier Moleküle.

Niemals nehmen wir Wirkungen zwischen einzelnen Molekülen wahr. Gibt es Moleküle, so sind die Kräfte, welche wir experimentell studieren, immer Kräfte zwischen Molekülkomplexen. Wenn daher Gauss zeigt, daß die Gravitation niemals die kapillaren Wirkungen erklären kann, so beweist er etwas über die Kräfte zwischen den Elementen seines homogenen Agens.

Laplace bemerkt¹⁾, daß wenn die Moleküle nur genügend große Densität besitzen würden, die kapillaren Wirkungen durch die Kräfte der Gravitation sehr gut erklärt werden könnten. Später zeigte Lord Kelvin dasselbe auf populäre Weise in seiner „Note on gravity and cohesion“.²⁾ Die beiden Betrachtungen sind aber nur kurze Bemerkungen und keine wissenschaftlichen Untersuchungen. Die Sache scheint mir aber genügend interessant, um sie wissenschaftlich weiter zu verfolgen. So kann man sich z. B. fragen, wenn man zwischen den Molekülen einer Flüssigkeit oder eines Gases die Newtonschen Kräfte adoptiert, was bedeutet denn die Konstante A in

1) P. S. Laplace, De l'Exposition du système du monde 4. p. 391.

2) Lord Kelvin, Proc. Roy. Soc. Edinb. 21. April 1862.

der Formel $-d\rho$ (ρ = Dichte) für die potentielle Energie einer Flüssigkeit (Gauss)¹⁾ oder eines Gases (van der Waals); was wird das Verhältnis zwischen den Dichten der Moleküle und der mittleren Dichte etc.?

Nach einer bekannten Theorie von Boltzmann²⁾, welcher die räumliche Verteilung materieller, mit Kräften begabter und im Wärmegleichgewicht befindlicher Punkte bestimmt in dem Falle, daß die Zahl der in einem Augenblick in Wechselwirkung befindlichen Punkte klein ist gegen die Gesamtzahl der Punkte, ist die Zahl der Molekelpaare eines verdünnten Gases, deren Moleküle einen gegenseitigen Abstand zwischen r und $r + dr$ haben:

$$dn = \frac{2\pi n^2 r^2}{v} e^{-2h\mu^2\chi(r)} dr.$$

Hierin bedeutet $\mu^2\chi(r)$ die Arbeit, die geleistet wird, wenn sich zwei Moleküle (Masse μ) aus einer Entfernung, in der sie keine Kräfte aufeinander ausüben, bis zur Entfernung r einander nähern, und n ist die Zahl der Moleküle für die Masseneinheit.

Der kleinste Abstand zwischen zwei Molekülen ist dem Molekularradius gleich. Nennen wir diese Größe D , so wird also die ganze Energie pro Masseneinheit ($n\mu = 1$):

$$(1) \quad W = \frac{2\pi}{v} \int_D^\infty r^2 \chi(r) e^{-2h\mu^2\chi(r)} dr. \quad 3)$$

Berechnen wir nun diese Energie auf eine andere Weise. Dazu bedürfen wir an erster Stelle der potentiellen Energie eines Moleküls (Masse μ) im Innern der Flüssigkeit, d. h. eine Arbeit ist nötig, um alle übrigen Moleküle von dem Molekül zu entfernen, diese Arbeit wird mit entgegengesetztem Zeichen genommen. Wir schreiben für diese potentielle Energie μV und nennen V das Potential. Da das Potential unabhängig ist von der *Bewegung* der übrigen Moleküle, können wir uns das

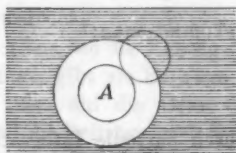
1) van der Waals hat in seiner „Kontinuität etc.“ auch für eine Flüssigkeit die Formel $-a\rho$ abgeleitet. Er kannte die Arbeit von Gauss nicht.

2) L. Boltzmann, Gastheorie 2. p. 136; 1. c. p. 150. 1898.

3) M. Reinganum, Ann. d. Phys. 6. p. 538. 1901.

Molekül, wofür die potentielle Energie berechnet werden soll, in Ruhe denken. Weiter denken wir uns die Moleküle kugelförmig. Sind sie nicht kugelförmig, so ändert sich unsere Betrachtung nur in der Weise, daß das, was wir den Diameter des Moleküls nannten, ersetzt werden muß durch die Mittelwerte der Abstände zwischen den Zentren der Moleküle beim Stoß. Da die Moleküle immer rotieren, so kann man auch bei nicht kugelförmigen Molekülen die „Schwerpunkte“ als Anziehungszentren auffassen.

Denken wir uns also ein Molekül im Innern der Flüssigkeit. Die übrigen Moleküle ändern und wechseln immer ihre Stellen, und, wenn es sich um Mittelwerte handelt, kann man sich deshalb denken, daß die übrige Flüssigkeit homogen durch die Räume verteilt ist. Ein Raum rings um das betrachtete Molekül mit einem Radius gleich dem Diameter des Moleküls bleibt aber von Attraktionszentren leer (vgl. Figur).



Zerteilen wir nun die ganze Flüssigkeit in Elementarpyramiden so, daß die Spitzen mit dem Mittelpunkt A zusammenfallen. Weiter beschreiben wir mit A als Mittelpunkt eine Kugel mit Radius gleich eins und nennen $d\omega$ das Stückchen, welches durch eine Pyramide aus dieser Kugel geschnitten wird. Die Beiträge zum Potential durch eine Elementarpyramide werden also:

$$-\int \rho \, dv \int_0^\infty f(r) \, dr,$$

wenn $f(r)$ die willkürlich gedachte Kräftefunktion, ρ die Dichte und dv ein Volumenelement darstellt. (ρ ist deshalb die Gesamtmasse der Moleküle im Volumen 1 und die Zahl dieser Moleküle wird im Innern einer „Wirkungssphäre“ sehr groß angenommen.)

Schreiben wir Integral:

$$\int_0^\infty f(r) \, dr = \varphi(r),$$

so erhalten wir für das Integral:

$$-\int \rho \, \varphi(r) \, dv.$$

Zerteilen wir eine Elementarpyramide auf die bekannte Weise in Volumenelemente, so hat man $dv = r^2 d\omega dr$, und der Ausdruck wird:

$$- d\omega \int \rho r^2 \varphi(r) dr.$$

Wir müssen nun nach r integrieren zwischen D und R , wenn D der Diameter des Moleküls ist und R den Abstand vom Molekülzentrum zur Oberfläche der Flüssigkeit bedeutet, also:

$$- d\omega \int_D^R \rho r^2 \varphi(r) dr.$$

$-\int_D^R \rho r^2 \varphi(r) dr$ durch eine neue Funktion $\psi(r)$ darstellend, bekommt man:

$$- d\omega \int_D^R \rho d\psi(r),$$

durch partielle Integration:

$$- d\omega \left\{ \rho \psi(r) \right\}_D^R + \int_D^R \frac{\psi(r)}{r} \frac{d\rho}{dr} r^2 dr.$$

Der erste Ausdruck gibt für alle Elementarpyramiden zusammen erstens:

$$- \int \rho_1 \psi(R) d\omega,$$

wenn ρ_1 die Dichte an der Oberfläche der Flüssigkeit darstellt. Ist weiter λ der Winkel zwischen der nach außen gerichteten Normalen in einem Punkt der Oberfläche und der Geraden, welche der Mittelpunkt des Moleküls mit diesem Punkt vereinigt (positiv von Molekül nach Oberfläche) so wird:

$$d\omega = \frac{ds \cos \lambda}{R^2},$$

wenn ds ein Flächenelement der Oberfläche bedeutet, und unser Ausdruck wird:

$$- \rho_1 \frac{\psi(R) \cos \lambda ds}{R^2},$$

oder integriert für die ganze Oberfläche:

$$- \rho_1 \int \frac{\psi(R) \cos \lambda ds}{R^2}.$$

Zweitens gibt der erste Ausdruck:

$$d\omega \rho \psi(D),$$

wo nun ρ die Dichte im Innern der Flüssigkeit darstellt.

Integriert rings um das Molekül erhalten wir:

$$4\pi \rho \psi(D).$$

Das Potential wird also:

$$V = 4\pi \psi(D) \rho - \rho_1 \int \frac{\psi(R) \cos \lambda ds}{R^3} + \int_D^R \frac{\psi(r)}{r^3} \frac{d\rho}{dr} dv.$$

Das zweite Integralzeichen des letzten Ausdruckes bezieht sich auf die gesamten Elementarpyramiden. Allein wo die Flüssigkeit ihre Dichte ändert von Punkt zu Punkt, gibt sie Beiträge zum letzten Integral. Sie bezieht sich also auf die Grenzschicht, und ebenso gibt das zweite Integral die Beiträge, welche die Moleküle in der Oberfläche zum Potential liefern. Für jeden Punkt auf meßbarem Abstand der Oberfläche (im Innern der Flüssigkeit) wird also das Potential:

$$4\pi \psi(D) \rho.$$

Vernachlässigt man also die kapillare Energie bezüglich der übrigen potentiellen Energie der Flüssigkeit, so hat man nur den letzten Ausdruck in Rechnung zu ziehen. Um nun diese potentielle Energie (W) zu finden, verfahren wir wie folgt: Denken wir uns, daß im Raum, wo sich die Flüssigkeit befinden soll, sich nur x Moleküle bewegen, und daß wir ein neues Molekül hinzufügen, so ist die Dichte in diesem Raum, wenn μ die Masse eines Moleküls, v das ganze Volumen und τ das Volumen eines Moleküls darstellt, $m x/v - \tau$, die Zunahme der Energie durch Hinzufügung des $(x-1)$ -Moleküls wird deshalb

$$\mu \cdot 4\pi \psi(D) \frac{\mu x}{v - \tau}.$$

Für ein folgendes Molekül erhalten wir:

$$\mu \cdot 4\pi \psi(D) \frac{\mu (x+1)}{v - \tau} \text{ etc.}$$

Die ganze Arbeit für n Moleküle wird somit:

$$\frac{\mu^3 \cdot 4\pi\psi(D) \{1+2+3\ldots n-1\}}{v-1} = 4\pi\mu^2\psi(D) \frac{n(n-1)}{2v}$$

$$= 2\pi\psi(D) \frac{n^2\mu^3}{v} = 2\pi\psi(D)\rho^3v,$$

oder für die Masseneinheit:

$$(2) \quad W = 2\pi\psi(D)\rho.$$

Diese Betrachtungsweise habe ich u. a. bereits entwickelt.¹⁾

Wenn Reinganum²⁾ bei seiner Berechnung über das Potential der Molekularkräfte äußert:

„Bakker sagt nun: Außerhalb der Wirkungssphäre des hervorgehobenen Moleküls kann man sich, da es sich um Mittelwerte in Bezug auf das eine Molekül handelt, die Flüssigkeit homogen denken von der gleichmäßigen Dichte ρ .

Diesen Schluß wollen wir abändern.

Wir wollen nämlich beachten, daß für die Dichteverteilung um das Molekül herum das Boltzmannsche Gesetz der räumlichen Verteilung maßgebend sein muß“,

so muß man hieraus nicht folgern, daß die beiden Betrachtungsweisen nicht miteinander im Einklange sind. Denn die Potentialfunktion zwischen *zwei Molekülen* bei Anwendung des Boltzmannschen Gesetzes ist etwas ganz anderes als die Potentialfunktion bei meiner Betrachtungsweise. Ist $\mu^2\chi(r)$ die Potentialfunktion in Bezug auf *zwei Moleküle*, und $\varphi(r)$ die Potentialfunktion bei meiner Betrachtungsweise, so geben die beiden Ausdrücke (1) und (2) für W :

$$\int_D^\infty r^2 \varphi(r) dr = \int_D^\infty r^2 \chi(r) e^{-2h\mu^2\chi(r)}.$$

Besteht das Newtonsche Gravitationsgesetz zwischen zwei Molekülen, so erhält man:

$$\int_D^\infty r^2 \varphi(r) dr = - \int_D^\infty r f e^{\frac{2h\mu^2 f}{r}} dr.$$

1) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chem. 21. p. 500. 1896.

2) M. Reinganum, Inaug.-Dissert. p. 64.

Soll dieses Gesetz für alle Moleküle Geltung haben, so wird:

$$\varphi(r) = -f \frac{e}{r}, \text{ wenn } \lambda = 2 h \mu^2 f. ^1)$$

Das Potential für ein Molekül in Bezug auf *das homogene Agens*, das die übrigen Moleküle ersetzen soll, ist also:

$$V = 4 \pi \psi(D) \rho = 4 \pi \rho \int_D^\infty -f r e^{\frac{\lambda}{r}} dr = -4 \pi f \rho \int_D^\infty r e^{\frac{\lambda}{r}} dr.$$

Das Integral

$$\int_D^\infty r e^{\frac{\lambda}{r}} dr$$

wird unendlich, das heißt: der Wert des Potentials ist abhängig von der Quantität der Masse der Flüssigkeit oder des Gases, welche betrachtet wird. Dieses Resultat hätten wir erwarten können, denn für große Abstände wird $\varphi(r)$ das Newtonsche Potential.

Praktisch ist die Sache aber ganz anders. Denn ist ε die Densität des Moleküls (welche, wie Laplace schon bemerkt hat, außerordentlich groß sein muß), so ist:

$$\mu = \frac{1}{3} \pi D^3 \varepsilon$$

und:

$$\lambda = \frac{\pi f \varepsilon D^3}{6 R T} \quad \text{oder} \quad \frac{\lambda}{D} = \frac{\pi f \varepsilon D^2}{6 R T}.$$

Ist nun λ/D genügend groß, so wird für Werte von r , welche gleich oder wenig größer als D sind, λ/r sehr groß und $e^{\lambda/r}$ nimmt mit zunehmendem Wert von r stark ab, um für meßbare Abstände praktisch $e^0 = 1$ zu werden. Die Koeffizienten des

1) λ ist eine Strecke. Denn

$$2 h = \frac{n}{R T} = \frac{1}{\mu R T} = \left[\frac{1}{M} \frac{K L}{M} \right] = [K^{-1} \cdot L^{-1}] \quad \text{und} \quad \mu^2 f = K L^2.$$

Also

$$2 h \mu^2 f = [L] \quad K = [\text{Kraft}].$$

Ausdruckes für das Potential V fassen wir nun auf als die Summe zweier Integrale:

$$4\pi f \int_D^{r_1} r e^{\frac{\lambda}{r}} dr \quad \text{und} \quad 4\pi f \int_{r_1}^{\infty} r e^{\frac{\lambda}{r}} dr.$$

Ist r_1 eine meßbare Strecke, so ist $e^{\lambda/r}$ in dem letzteren Integral wenig von 1 verschieden und kann das letzte Integral als ein Beitrag betrachtet werden, der von Kräften herrührt, welche aus dem Newtonschen Gesetz folgen und praktisch also vernachlässigt werden.¹⁾ Da eine Multiplikation mit Zahlen von der Ordnung e das Integral noch immer praktisch verschwindend klein läßt, so kann man $r_1 = \lambda$ setzen und erhält:

$$V = -4\pi f \rho \int_D^{\lambda} r e^{\frac{\lambda}{r}} dr.$$

Für die ganze potentielle Energie bekommt man also:

$$W = -2\pi f \int_D^{\lambda} r e^{\frac{\lambda}{r}} dr \times \rho.$$

Adoptieren wir also als Wechselwirkung zwischen den Molekülen eines Gases die Newtonschen Kräfte, so wird die Konstante A in dem van der Waalsschen Ausdruck $-A\rho$ für die potentielle Energie:

$$A = -2\pi f \int_D^{\lambda} r e^{\frac{\lambda}{r}} dr.$$

Da λ sich der absoluten Temperatur umgekehrt ändert, nimmt A mit der Temperatur ab und es ist also nicht nötig, die Kräfte

1) Obgleich

$$\int_{r_1}^{\infty} r e^{\frac{\lambda}{r}} dr$$

unendlich wird, sind für eine endliche Masse die Beiträge zum Potential verschwindend klein.

2) Diese Konstante A ist nicht identisch mit der Temperaturfunktion a der van der Waalsschen Zustandsgleichung.

funktion zwischen den Molekülen selbst als Temperaturfunktion anzusehen, um A als Temperaturfunktion betrachten zu können.

Wie ich bemerkte, hat schon Gauss für den flüssigen Zustand den Ausdruck:

$$W = - A \varrho$$

für die potentielle Energie abgeleitet. Wären nun in diesem Aggregatzustand die Dimensionen der Moleküle noch immer klein in Beziehung zu ihren mittleren Abständen, so hätten wir auch für den flüssigen Zustand denselben Ausdruck wie für den Koeffizienten A , für die innere Verdampfungswärme würden wir erhalten:

$$A(\varrho_1 - \varrho_2)$$

(ϱ_1 = Dichte-Flüssigkeit, ϱ_2 = Dichte-Dampf.)

Wahrscheinlich ist aber das Gesetz der Molekülerstreuung im flüssigen Zustand viel verwickelter, als das Boltzmannsche für verdünnte Gase und sehen wir also, daß es verschiedene Umstände geben kann, weshalb das Verhältnis:

Innere Verdampfungswärme

$$\varrho_1 - \varrho_2$$

mit zunehmender Temperatur kleiner wird, ohne die Kräftefunktion zwischen den Molekülen als Temperaturfunktion zu betrachten. Hätten wir die Flüssigkeit oder das Gas durch ein homogenes Agens ersetzt, so würden wir für das Potential:

$$V = 4 \pi \psi(0) \varrho$$

statt

$$V = 4 \pi \psi(D) \varrho$$

gefunden haben.

Nennen wir also die Potentialfunktion zwischen zwei Elementen m und m' des homogenen Agens:

$$m m' \varphi_1(r),$$

so wird die potentielle Energie:

$$W = 2 \pi \int_0^{\infty} r^2 \varphi_1(r) dr \quad \text{statt} \quad W = 2 \pi \int_D^{\infty} r^2 \varphi(r) dr.$$

Wir haben also:

$$\int_0^{\infty} r^2 \varphi_1(r) dr = \int_D^{\infty} r^2 \varphi(r) dr.$$

Dieser Beziehung wird Genüge geleistet, wenn wir setzen:

$$r^2 \varphi_1(r) = (r + D)^2 \varphi(r + D)$$

oder

$$\varphi_1(r) = \left(1 + \frac{D}{r}\right)^2 \varphi(r + D).$$

Nun war:

$$\varphi(r) = -f \frac{e^{\frac{\lambda}{r}}}{r},$$

also wird die Potentialfunktion *zwischen zwei Elementen* des homogenen Agens, welches das Gas ersetzen soll:

$$\varphi_1(r) = -f \frac{r + D}{r^2} e^{\frac{\lambda}{r + D}}.$$

Für meßbare Abstände können wir D gegen r vernachlässigen, und wird praktisch $\lambda/r + D = 0$; wir kehren also wieder zum Newtonschen Ausdruck

$$\varphi_1(r) = -\frac{f}{r}$$

zurück.

Da λ sich der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ändert, wird für genügend höhere Temperaturen die Potentialfunktion (für alle Abstände):

$$\varphi_1(r) = -f \frac{1}{r} \left(1 + \frac{D}{r}\right)$$

und nähert sich immer mehr der Newtonschen Potentialfunktion. Das heißt: *Für sehr hohe Temperaturen wird die Kohäsion der Gase praktisch Null.*

Adoptieren wir auch für Flüssigkeiten die Funktion $\varphi_1(r)$, so kann man dasselbe sagen für diesen Aggregatzustand und die Abnahme der Kohäsion mit Temperatursteigerung ist erklärt als Folge der Änderung des Bewegungszustandes des Moleküls.

Zusammenfassung.

1. Die Kapillarkräfte, welche beim Experiment studiert werden, sind Kräfte zwischen Molekülkomplexen und werden immer betrachtet als Kräfte zwischen Volumenelementen eines homogenen Agens.

2. Wenn die Diameter der Moleküle genügend klein sind in Beziehung zu ihren mittleren Abständen, so können die Newtonschen Kräfte der Gravitation die Kohäsion der Gase und Flüssigkeiten genügend erklären.

3. Die Konstante A in dem Ausdrucke von Gauss und van der Waals für die potentielle Energie bei Annahme der Gravitationskräfte:

$$W = - A \rho$$

nimmt ab mit der Erhöhung der Temperatur.

4. Die Potentialfunktion zwischen zwei Elementen des Agens, welches die Flüssigkeit oder das Gas ersetzt, wird für die Berechnung von W :

$$-f \frac{r+D}{r^2} e^{\frac{\lambda}{r+D}} \quad \lambda = \frac{f\mu}{RT}$$

(D = Molekulardurchmesser, f = Gravitationskonstante und μ = Molekulargewicht.)

5. Für genügend hohe Temperaturen wird die Kohäsion der Gase praktisch Null, denn es bleibt nur eine Kohäsion von der Ordnung der Gravitation übrig.

(Eingegangen 28. Januar 1903.)

13. *Über die Heterogenität der kolloidalen Sole.*
 (Antwort an die Herren G. Quincke und D. Konowalew);
 von G. Bredig.

I. Auf p. 1033, Bd. 9 dieser Annalen schreibt Hr. Quincke: „Die Ansicht Bredigs, die Sole sind äußerst feine mechanische Suspensionen“, halte ich für richtig. Aber der Nachweis der zweiphasigen Gebilde fehlt.“

Diesen von Hrn. Quincke vermißten Nachweis glaube ich aber gerade in der von ihm zitierten Monographie (und schon früher)¹⁾ ausführlich gegeben zu haben. Um den Lesern dieser Annalen den Beweis vorzulegen, sei es gestattet, hier einige darauf bezügliche Stellen aus meiner Monographie²⁾ wörtlich abzudrucken:

„Optische Inhomogenität: Es ist vielfach beobachtet worden, daß kolloidale Gele und Sole, welche im durchfallenden Lichte den Eindruck eines klaren, homogenen Systems machten und selbst unter den besten Mikroskopen keine heterogenen Teilchen entdecken ließen, die größer als die sichtbaren Lichtwellen wären, sich dennoch optisch³⁾ von gewöhnlichen Kristalloidlösungen durch den sogenannten Tyndallversuch unterscheiden. Ein kolloidales Sol von Eisenhydroxyd ließ z. B. unter dem Mikroskop keine suspendierten Teilchen erkennen, zeigte aber deutlich eine diffuse Zerstreuung eines einfallenden Lichtbündels.⁴⁾ Während bei echten fluoreszierenden Kristalloidlösungen das diffus zerstreute Licht unpolarisiert⁵⁾ ist, zeigte es sich bei dem Eisenoxydsol und anderen ähnlichen Solen als polarisiert,

1) G. Bredig, Zeitschr. f. angew. Chem. 11. p. 954. 1898.

2) G. Bredig, Anorgan. Fermente, Leipzig bei W. Engelmann. 1901. p. 20—22; vgl. auch p. 27 u. 32.

3) E. Verdet, Vorlesungen über die Wellentheorie des Lichtes 2. p. 403. 1887; Stokes, Phil. Trans. p. 463. 1852; John Strutt (Lord Rayleigh), Phil. Mag. 41. 1871; J. Tyndall, Die Wärme, 4. Aufl. p. 595. 1894.

4) S. E. Linder u. H. Pieton, Journ. chem. Soc. 61. p. 152. 1892.

5) G. C. Schmidt, Wied. Ann. 60. p. 740. 1897.

wie m
Polaris
reflekt
Eisen
zur m
groß
um di
Nach
besitz
erken
stoffm
beträ
entdec
Teilch
als di
Frage
halter
mecha
Größe
teilun
worde
einer
noch
von
daß
Metal
folgen
Bilder
solche
W. O
p. 704
Arch.
f. wis
G. B

wie man leicht mit Hilfe eines Nicols erkennen kann. Die Polarisation des diffusen Lichtes ist ein Beweis dafür, daß es reflektiertes Licht ist, und daß somit Flüssigkeiten wie das Eisenoxysol noch Teilchen enthalten, welche zwar zu klein zur mikroskopischen Sichtbarkeit sind, welche jedoch noch groß genug sind im Verhältnis zur Größe der Lichtwellen, um diese zu polarisieren. *Es dürfte dies¹⁾ der empfindlichste Nachweis einer Inhomogenität sein, den wir für solche Medien besitzen.* Da wir mit den besten Mikroskopen noch $0,14 \mu$ erkennen können²⁾, während der Durchmesser einer Wassermolekel nach der kinetischen Gastheorie etwa $0,00016 \mu$ beträgt³⁾, so sehen wir, daß die vom Tyndallphänomen noch entdeckten, aber mikroskopisch unsichtbaren, suspendierten Teilchen eines Soles höchstens nur 1000—10000 mal größer, als die sogenannte Molekulardimension sein können.

Elektrische Herstellung von Solen. Es erhebt sich nun die Frage, ob wir kolloidale Sole vielleicht direkt synthetisch erhalten können, wenn wir auf irgend einem Wege einen Stoff mechanisch so fein verteilen, daß seine Teilchen die obige Größenordnung besitzen. Eine solche Methode zur feinen Zerteilung ist bereits durch Versuche von O. Wiener⁴⁾ bewährt worden, welcher zeigte, daß man durch elektrische Zerstäubung einer Silberkathode im Vakuum auf einer Glimmerplatte sogar noch Silberschichten⁵⁾ von der Dicke $0,00014 \mu$ erhält, also von der sogenannten Molekulardicke. *Ich habe nun gefunden, daß man tatsächlich durch elektrische Kathodenzerstäubung von Metalldrähten unter Wasser kolloidale Sole erhält, wie wir im folgenden sehen werden, sodaß die Ansicht, daß die Sole nur*

1) Diese Stelle ist im Original nicht besonders hervorgehoben.

2) Vgl. O. Wiener, Die Erweiterung unserer Sinne, p. 12. Leipzig 1900.

3) Vgl. W. Ostwald, Grundr. d. allgem. Chemie, 3. Aufl. p. 82. 1899.

4) O. Wiener, l. c. p. 14; Wied. Ann. 31. p. 666. 1887.

5) Es wäre von höchstem Interesse für die Theorie des latenten Bildes etc., mit Hilfe der Wienerschen Methoden zu prüfen, ob sich solche dünne Ag-Schichten noch physikalisch entwickeln lassen. Vgl. W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. (2. Aufl.) 2. (1) p. 1078; 2. (2) p. 704—784; Zeitschr. f. physik. Chem. 22. p. 289. 1897; R. Abegg, Arch. f. wissensch. Photogr. 1. p. 15, 109 u. 268. 1899; R. Luther, Arch. f. wissensch. Photogr. 1. p. 274. 1899; K. Schaum, l. c. 1. p. 139. 1899; G. Bredig, Eders Jahrb. 13. p. 357. 1899.

äußerst feine mechanische Suspensionen sind, durch diese synthetische Darstellungsmethode eine neue Stütze erhält.“

Ebenso wird auf p. 27 u. 32 l. c. von mir ausdrücklich die optische Inhomogenität der durch Zerstäubung erhaltenen Gold- und Silbersole, also ihre Natur als „zweiphasiges Gebilde“, in Übereinstimmung mit ihren übrigen Eigenschaften nachgewiesen. Der von mir im Anschluß an Linder und Picton (l. c.) u. a. gelieferte optische Nachweis der Inhomogenität der Goldsole scheint auch neuerdings schlagende Bestätigung durch die soeben erschienene interessante Arbeit von Siedentopf u. Zsigmondy¹⁾ zu erfahren, wenn die darin beschriebene Methode zum Nachweis ultramikroskopischer Teilchen ohne Einwand bleibt. Hr. Zsigmondy hat übrigens früher meine Ansicht von der heterogenen Struktur der Sole nicht geteilt²⁾, während er jetzt sogar mit Hrn. Siedentopf die Größe dieser darin heterogen suspendierten Teilchen bestimmt hat.

Daß es stetige Übergänge von den heterogenen Solen zu den homogenen echten Lösungen (wenigstens nach dem Stande unserer experimentellen Grenzen) geben kann, wie Picton und Linder sowie Lobry de Bruyn³⁾ behaupten, habe ich bisher nie bestritten, fand aber das einzige sichere Kriterium der Unterscheidung bez. die experimentelle Grenze zwischen Homogen und Heterogen eben nur in dem Versuche nach Stokes-Tyndall mit dem Nicolschen Prisma, wenn man nicht die Beziehungen von Gleichgewichten zur Oberflächengröße zu Hilfe nehmen will⁴⁾ oder kann.

Meine Auffassung der Koagulation als einer Erscheinung, die mit den *kapillarelektischen* Eigenschaften in Zusammenhang

1) H. Siedentopf u. R. Zsigmondy, Ann. d. Phys. 10. p. 1. 1900.

2) Vgl. R. Zsigmondy, Zeitschr. f. physik. Chem. 33. p. 71. 1900.

3) Lobry de Bruyn, Recueil des Travaux chim. des Pays-Bas 18. p. 251. 1900.

4) Vgl. W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 34. p. 495. 1900; G. Bredig, Eders Jahrb. d. Photogr. 13. p. 357. 1899; A. Mittasch, Zeitschr. f. physik. Chem. 40. p. 38. 1902; G. Hulett, ebenda 37. p. 368. 1901. Bei dieser Gelegenheit muß ich jede Identität oder Solidarität mit dem wunderlichen anonymen Energetiker Quinckes auf p. 1019—1020 ausdrücklich ablehnen, da ein solches Mißverständnis durch die Darstellung Quinckes nicht ausgeschlossen wird.

steht, wird, wie ich l. c. gezeigt habe, geradezu notwendig, wenn man überhaupt den auch durch Quinckes bekannte ältere Versuche begründeten Satz anerkennt, daß sich in einem „zweiphasigen Gebilde“ eine elektrische Potentialdifferenz an der Grenze zwischen den beiden heterogenen Medien ausbildet, und wenn man die Koagulation als eine Ausflockung unter Verkleinerung dieser gemeinsamen Oberfläche auffaßt, wie ich es getan habe. Höchstens wäre mit Rücksicht auf neuere Untersuchungen die *Spezialbedingung* von Helmholtz fallen zu lassen, daß gerade zu der Potentialdifferenz *Null* der beiden Medien das *Maximum* ihrer gegenseitigen Oberflächenspannung und daher nach meiner und Hardys Annahme auch das Maximum der Instabilität ihres Soles gehört.

Hr. Quincke behauptet ferner, in meinen Betrachtungen bleibe „der Einfluß der Oberflächenspannung an der Grenze der zweiphasigen Gebilde unberücksichtigt“. Demgegenüber sei erwähnt, daß ich in meiner Monographie doch als wesentliches Moment bei Koagulation von Solen gerade den Einfluß der Oberflächenspannung in Verbindung mit der Potentialdifferenz eingeführt habe. Vgl. l. c. p. 14, 16 u. 17.

Es wird mir ferner von Hrn. Quincke vorgeworfen, „den festen oder flüssigen Aggregatzustand der schwebenden Teilchen“ nicht berücksichtigt zu haben. Auch in den ausgedehnten Arbeiten meines verehrten Kritikers habe ich bisher keinerlei Entscheidung der Frage gefunden, ob die mikroskopisch *unsichtbaren* suspendierten Teilchen eines Soles flüssig oder fest sind.

II. Auf p. 384, Bd. 10 dieser Annalen schreibt Hr. Konow, nachdem er seine Dampfdruckkurven im kritischen Gebiete der Lösungen diskutiert hat:

„Die angeführten Tatsachen beweisen, daß wir es sowohl in Flüssigkeits- als auch in kolloidalen Lösungen mit ein und derselben Bedingung zu tun haben: *eine deutliche Opaleszenz ist denjenigen Lösungen eigen, welche ihren Dampfdruck bei Veränderung der Konzentration kaum verändern, also Lösungen, in welchen durch den unbedeutendsten Arbeitsaufwand große Veränderungen der Konzentration hervorgerufen werden können.*

Zum Vergleich sei hier ein Passus aus meiner von ihm nur ganz beiläufig an anderer Stelle erwähnten älteren Monographie wörtlich abgedruckt (l. c. p. 10):

„Arbeit bei der Entfernung des Lösungsmittels: Ein schon viel schärferes Kennzeichen der kolloidalen Gemische ist die Tatsache, daß die Arbeit, welche nötig ist, um ihre Komponenten, also „Lösungsmittel“ und „Gelöstes“, voneinander zu trennen, einen im Vergleich zu Kristalloidlösungen auffallend kleinen Betrag hat. Bekanntlich besitzen wir in dem osmotischen Drucke, der relativen Dampfdruckverminderung und der Gefrierpunktniedrigung ein direktes Maß für diese Arbeit.“

Hr. Konowalow fährt ferner fort:

„Mit Hülfe der Tyndallschen Methode kann man sich leicht davon überzeugen, daß auch in Flüssigkeitslösungen das reflektierte Licht in einer zur Richtung des durchgehenden Strahles senkrechten Ebene polarisiert ist, ganz wie in kolloidalen Lösungen.“

Hr. Konowalow vergißt aber hinzuzufügen, daß bereits Hr. Friedländer¹⁾ vor ihm diese auf meine Veranlassung festgestellte Tatsache angibt, daß die kritisch getrübbten „Flüssigkeitslösungen“ mit den anderen trüben Medien und Kolloiden die Eigenschaft gemeinsam haben, „das reflektierte Licht in der zum Strahl senkrechten Ebene zu polarisieren.“

Die von Friedländer konstatierte Stabilität dieser Trübung kritischer Lösungen im elektrischen Potentialgefälle sowie die Konstanz und quantitative photometrische Reproduzierbarkeit der Trübung spricht gegen die Ansicht Konowalowa, daß das Hauptmoment zur Bildung derselben die zufälligen Staubpartikeln sind, die ja in ihrer Menge schwanken und im Potentialgefälle wandern müßten.

Heidelberg, Januar 1908.

1) J. Friedländer, Zeitschr. f. physik. Chem. 38. p. 438. 1901.

(Eingegangen 30. Januar 1908.)

14. Die *sprechende Flamme*; von V. Gabritschewski und A. Batschinski.

Im Winter 1901 haben wir uns mit einigen Prozessen am Induktorium beschäftigt. Als einer von den Polen diente eine Bunsensche Flamme. Dabei wurde 1. der später von Hrn. Möhlmann¹⁾ beschriebene elektroskopische Effekt bemerkt und 2. eigentümliche periodische Änderungen der Form der Flamme, die einen Nullpunkt aufgewiesen haben, ähnlich dem Möhlmannschen Nullpunkt am Elektroskop.²⁾ Als wir jetzt unsere Arbeit fortsetzten, hat sich gezeigt, daß die mit einem Pole metallisch verbundene, in einen anderen Raum entfernte Flamme sehr klar und deutlich den Ton des Simon-schen Unterbrechers wiederholte. Auf Grund der beschriebenen Erscheinung wurde ein neues Telephon konstruiert. Die Anordnung war folgende: Von den beiden Polen des Induktoriums wurden kurze Leitungen zu den (isolierten) Bunsenbrennern, einfachen Petroleumlampen oder sogar zu den Endchen der Kerzen geführt. In der Primärspule wird eine Batterie nebst einem für starke Ströme (bis 4 Amp.) passenden Mikrophon eingeschaltet. Der Abstand vom Mikrophon bis zur Flamme betrug in unserer Anordnung ungefähr 30 m. Die Flamme wiederholt vortrefflich das Singen, Pfeifen und sogar das Sprechen. — Die wesentliche Bedingung für den guten Erfolg des Versuches besteht in genügend großen Änderungen des Potentials an der Flammenelektrode. — Die Flamme singt lauter, wenn im Abstände zwischen den mit den beiden Polen verbundenen Lampen ein Draht sich befindet.

Moskau, Universität.

1) A. Möhlmann, Ann. d. Phys. 8. p. 768. 1902.

2) Dieses Phänomen wird bald näher mitgeteilt werden.

(Eingegangen 25. Februar 1903.)

15. *Berichtigung zu meiner Arbeit*
„Über die Kapillarität der Lösungen.“
 von Joh. Mathieu.

In meiner Arbeit „Über die Kapillarität der Lösungen“ habe ich am Schlusse einige Messungen angeführt, aus welchen sich unzweifelhaft eine Veränderlichkeit der Kapillaritätskonstanten mit dem Radius der Kapillare ergeben würde. Ich bedaure sehr, mitteilen zu müssen, daß bei einer Wiederholung der Messungen in unerklärlicher Weise meine früheren Resultate nicht haben bestätigt werden können.

Langweiler, im Februar 1903.

1) J. Mathieu, Ann. d. Phys. 9. p. 840 ff. 1902.

(Eingegangen 18. Februar 1903.)



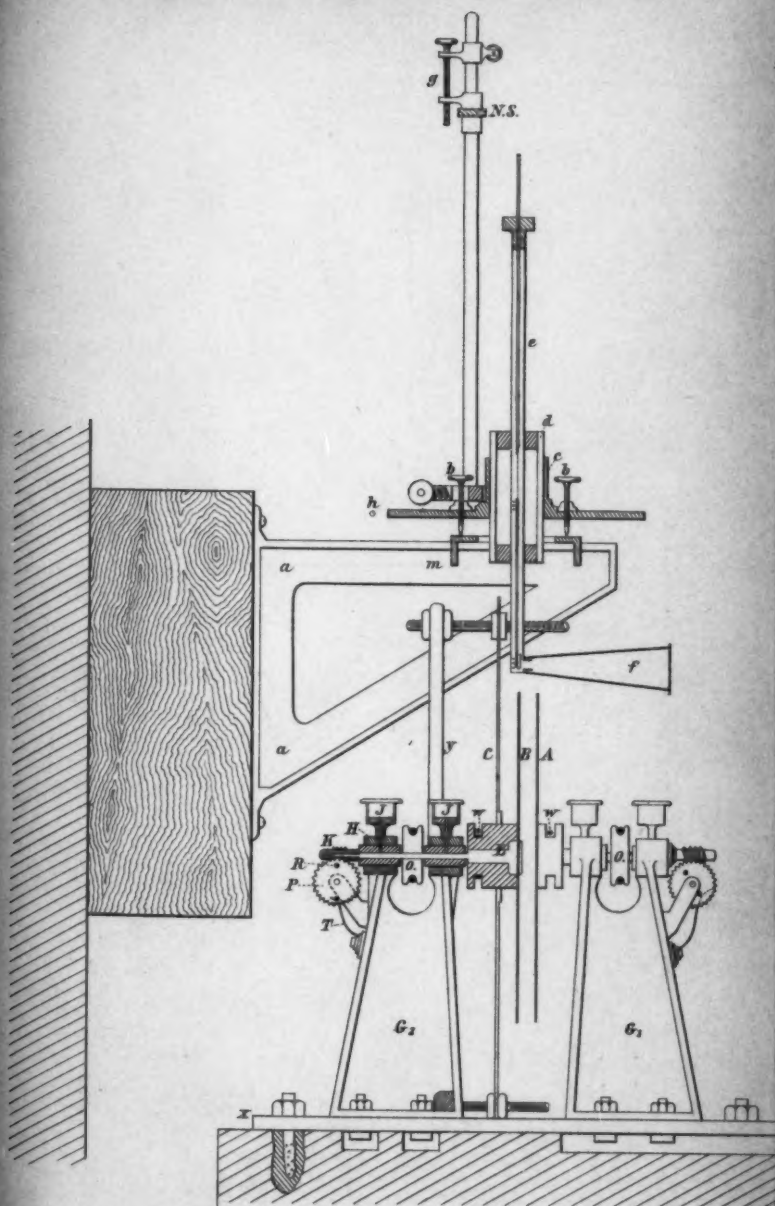
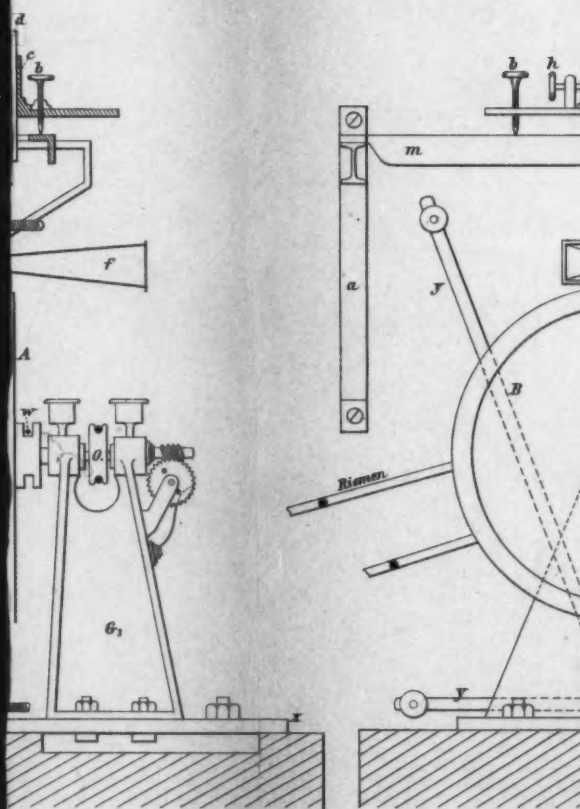


Fig. 1.
 $\frac{1}{2}$ nat. Grös.



Eichenwald.

Tafel I.

